



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

- + *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.
- + *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.
- + *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.
- + *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse <http://books.google.com>

ANNALES
DE
CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

GINQUIÈME SÉRIE.

1876.

PARIS. — IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS.
Quai des Augustins, 55.



ment dans leur union avec les bases, même avec les bases fortes, des sels décomposables par l'eau; je dis décomposables d'une manière progressive, croissante avec la proportion d'eau, mais décroissante avec la proportion de base ou d'acide excédant.

La marche de cette décomposition n'est pas toujours la même : tantôt elle augmente peu à peu, soit indéfiniment, soit jusque vers une certaine limite, avec la dose de l'eau. Voilà ce que j'ai observé dans l'étude des borates, des carbonates, des cyanures, des sulfures, des phénates alcalins, et même dans l'étude des sels des acides gras : acétates, butyrates, valériانات, qui forment la transition entre les sels des acides forts et ceux des acides faibles.

Tantôt, au contraire, la décomposition du sel neutre est accomplie presque intégralement par les premières additions d'eau; de telle façon que le thermomètre signale aussitôt une absorption de chaleur, à peu près égale au dégagement accompli dans la formation initiale du sel alcalin : tel est le cas des alcoolates alcalins, c'est-à-dire des combinaisons alcalines dérivées de l'alcool ordinaire, de la mannite, de la glycérine, etc. (¹).

3. Ajoutons que l'action décomposante de l'eau sur les sels est plus marquée, comme on devait s'y attendre, quand les sels sont formés par les bases faibles, telles que les oxydes métalliques. Pour de tels sels, la décomposition est évidente, même lorsqu'ils sont formés par des acides forts, et mieux encore par des acides faibles (²).

Les sels ammoniacaux formés par les acides forts donnent aussi quelques indices d'une décomposition, qui devient bien plus manifeste avec les acides faibles : le car-

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 4^e série, t. XXIX, p. 291 et 461; 5^e série, t. VI, p. 33.

(²) *Annales de Chimie et de Physique*, 4^e série, t. XXIX, p. 458, 467, 474; t. XXX, p. 145.

PARA

ANUALES

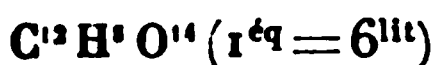
ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

GINQUIÈME SÉRIE.

1876.

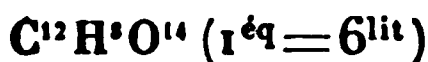
4. *Acide citrique et ammoniacque :*

+ Az H ³ (1 ^{eq} = 2 ^{lit}) à 10° :	+ 11,19; soit pour Az H ³ .	11,19
+ 2 Az H ³ " "	+ 22,44 "	11,22
+ 3 Az H ³ " "	+ 33,99 "	11,33

On ajoute

2 Az H ³ " "	+ 0,18
---	--------

Les conclusions tirées de cette série sont les mêmes que pour les citrates de soude : résultat caractéristique pour les citrates tribasiques. En effet, l'ammoniacque, base plus faible que la soude, manifeste une diversité d'action bien plus marquée dans la formation des carbonates, borates, phénates de ces deux bases. Mais l'écart entre la chaleur de formation des deux citrates tribasiques est représenté par + 1,59 pour 1 équivalent de Az H³ substitué par 1 NaO; pour les citrates bibasiques, par + 1,55; pour les citrates monobasiques, l'écart est + 1,41; nombres qui ne s'écartent guère les uns des autres, non plus que des valeurs de substitution analogues relatives aux sulfates, azotates, chlorures et acétates de soude et d'ammoniacque.

5. *Acide citrique et baryte :*

+ $\frac{1}{2}$ BaO (1 ^{eq} = 6 ^{lit}) dégagent à 14° :	+ 6,70 (tout restant dissous)
+ 1 BaO " "	+ 13,37 (tout dissous)
+ 2 BaO " "	+ 27,70 (précipité)
+ 3 BaO " "	+ 42,72 (précipité)
Un 4 ^e BaO ajouté "	+ 0,69

Mêmes conclusions, avec cette circonstance de plus que la formation du citrate biacide est attestée par son état de dissolution complète.

$\text{PO}^{\circ}\text{H}^{\circ} (1^{\text{eq}} = 6^{\text{lit}})$

$+ \frac{1}{2} \text{NaO} (^1)$	$+ 7,18$	$1^{\text{er}} \frac{1}{2} \text{NaO} : + 7,2$	$\left. \begin{array}{l} 1^{\text{er}} \text{NaO} : + 14,7 \\ 2^{\circ} \frac{1}{2} \text{NaO} : + 7,5 \end{array} \right\}$
$+ 1 \text{NaO}$	$+ 14,68$	$2^{\circ} \frac{1}{2} \text{NaO} : + 7,5$	
$+ 1\frac{1}{2} \text{NaO}$	$+ 20,88$	$3^{\circ} \frac{1}{2} \text{NaO} : + 6,2$	$\left. \begin{array}{l} 2^{\circ} \text{NaO} : + 11,6 \\ 4^{\circ} \frac{1}{2} \text{NaO} : + 5,4 \end{array} \right\}$
$+ 2 \text{NaO}$	$+ 26,33$	$4^{\circ} \frac{1}{2} \text{NaO} : + 5,4$	
$+ 3 \text{NaO}$	$+ 33,59$	$3^{\circ} \text{NaO} : + 7,3$
$+ 4 \text{NaO}$	$+ 35,2$	$4^{\circ} \text{NaO} : + 1,6 (^2)$
$+ 5 \text{NaO}$	$+ 35,5$	$5^{\circ} \text{NaO} : + 0,29 (^2)$
$+ 6 \text{NaO}$	$+ 35,5$	$6^{\circ} \text{NaO} : + 0,01 (^2)$

Nous avons encore fait réagir la soude sur une dissolution du phosphate bisodique ordinaire, afin de vérifier si les phosphates dissous formés par notre acide possédaient bien, et dès les premiers moments, la même constitution que celle du phosphate cristallisé :

$\text{PO}^{\circ}\text{Na}^{\circ}\text{H} (1^{\text{eq}} = 143^{\text{er}} = 4^{\text{lit}})$

$+ \frac{1}{2} \text{NaO} (1^{\text{eq}} = 2^{\text{lit}})$	à 21°	$+ 4,1$
$+ \text{NaO}$	$+ 7,4$
$+ 2 \text{NaO}$	$+ 8,6$

résultats concordant avec les précédents, dans la limite des écarts attribuables aux différences de température, de concentration et aux erreurs.

L'ensemble de ces valeurs s'accorde avec les mesures antérieures de Graham et de M. Thomsen; elles montrent, à notre avis, non-seulement que la chaleur dégagée par la réaction de la soude sur l'acide phosphorique diminue avec le nombre d'équivalents de soude déjà combinés, mais aussi que le premier équivalent seul dégage une quantité de chaleur comparable à la formation des sels formés par les acides forts, ou acides proprement dits (13,5 à 15,7).

(¹) ($1^{\text{eq}} = 2^{\text{lit}}$).

(²) Déterminé séparément.

Nous avons trouvé des limites voisines, en opérant inversement, c'est-à-dire en saturant le phosphate de soude ordinaire (bibasique), dont on sait la réaction alcaline, par l'acide chlorhydrique : $\text{PO}^3\text{Na}^2\text{H}$ exigeant $0^{\text{eq}},76\text{HCl}$. L'acide phosphorique, employé à saturer le même sel, a indiqué le rapport total $\text{PO}^3\text{H}^3 : 1^{\text{eq}},22\text{NaO}$, pour la neutralité.

Le second équivalent de soude, dans le phosphate ordinaire, n'est donc pas saturé au même titre que le premier, contrairement à ce qui arrive pour les sels bibasiques proprement dits (sulfate, oxalate, tartrate, etc.).

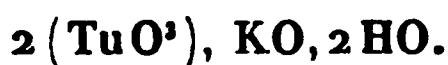
Ammoniaque. — Mêmes résultats. Quoique les changements de teinte de tournesol soient plus malaisés à saisir, cependant la limite a semblé placée entre $1^{\text{eq}},23$ et $1^{\text{eq}},45\text{AzH}^3$.

III. — ACTION DES ACIDES SUR LES PHOSPHATES ALCALINS.

Nous avons cherché le contrôle de ces résultats dans des mesures thermiques, relatives à l'action des acides chlorhydrique, azotique, acétique, tous monobasiques (afin d'éviter la complication des sels acides, tels que les bisulfates), sur les trois séries de phosphates de soude :

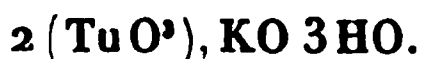
avec de l'eau chaude, au lieu de l'eau froide, il apparaissait au microscope sous la forme de cristaux confus indiquant une disposition à la cristallisation régulière.

Ce sel est le bitungstate de potasse dit *amorphe* pour le différencier du suivant, et qui a pour formule



	Expériences.		Théorie.
	I.	II.	
2TuO ³	77,89	77,93	78,08
KO	15,54	15,70	15,86
2HO	6,55	6,18	6,06
	<hr/> 99,98	<hr/> 99,81	<hr/> 100,00

100 parties d'eau à + 15° en dissolvent 8 parties environ ; je dis environ, parce que, si l'on prolonge pendant un certain temps l'action de la chaleur, sa solubilité diminue par le fait de son hydratation. En effet, ce bitungstate bi-hydraté, dissous dans l'eau bouillante, abandonne, après le refroidissement de la liqueur, des paillettes fines, na-crées, qui ont gagné un équivalent d'eau, de sorte que sa composition devient



	Expériences.		Théorie.
	I.	II.	
2TuO ³	75,83	75,66	75,78
KO	15,29	15,34	15,40
3HO	8,98	9,01	8,82
	<hr/> 200,05	<hr/> 100,01	<hr/> 100,00

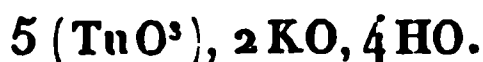
Mais ce sel, en cristallisant et en s'hydratant, devient moins soluble dans l'eau que le sel amorphe, car 100 parties d'eau à + 15° en retiennent seulement 2 à 3 pour 100.

Le bitungstate de potasse cristallisé est évidemment le

tournant le mode opératoire précédent, c'est-à-dire en versant la solution de tungstate neutre de potasse dans l'acide acétique en excès et *à froid*, on obtient aussitôt un dépôt blanc, amorphe, notablement soluble dans l'eau.

Ce sel, lavé avec de l'alcool faible, afin de le débarrasser de l'acétate de potasse et de l'acide acétique qu'il contient, est un tungstate acide de potasse correspondant exactement au tungstate acide de soude intermédiaire que j'ai déjà signalé.

Il a pour composition



	Expériences.		Théorie.
	I.	II.	
5 TnO^3	82,01	81,77	81,68
2 KO	13,59	13,44	13,25
4 HO	"	"	5,07
			<hr/> 100,00

Ce tungstate acide de potasse est soluble dans 20 parties d'eau environ; mais par l'action de la chaleur sa solution se dédouble en bitungstate et en tritungstate de potasse; aussi ne peut-on le faire cristalliser par la concentration de sa solution. Pour cela, il faut le faire dissoudre à froid dans de l'eau distillée et abandonner la liqueur dans un appareil dessiccateur; il se forme alors des tables prismatiques assez épaisses.

Chauffé au rouge, il se convertit en une poudre jaune qui indique la mise en liberté d'une grande quantité d'acide tungstique.

Tritungstate de potasse. — Mais, au lieu d'opérer à froid, si l'on ajoute la solution de tungstate neutre de potasse dans l'acide acétique bouillant, les liqueurs étant concentrées, le dépôt blanc, lourd, qui prend naissance est le tritungstate de potasse. Seulement il importe, dès que le

de soude, dont 100 parties d'eau à + 15° dissolvent 20 parties.

Séché au bain-marie et analysé par le chromate de plomb, il m'a donné les résultats suivants :

1° 0,940 de matière ont fourni 0,193 HO et 1,011 CO².

2° 1,526 de matière ont fourni 0,352 HO et 1,641 CO².

D'autre part :

3° 2,298 de matière ont fourni 0,555 TuO³ et 0,154 NaO.

4° 1,383 de matière ont fourni 0,341 TuO³ et 0,092 NaO.

La formule



exige :

	I.	II. °	III.	IV.	Théorie.
C ¹²	29,35	29,32	»	»	29,14
H ²⁴	2,32	2,59	»	»	2,34
2TuO ³	»	»	24,15	24,65	24,33
NaO.....	»	»	6,74	6,66	6,25
Ox ⁴⁸	»	»	»	»	»

Le tungstate neutre de potasse donne également avec l'acide citrique un sel double, mais non cristallisable, et que, pour ce motif, je n'ai pas étudié d'une manière spéciale.

Tous les chimistes savent que l'étude des tungstates tant terreux que métalliques est encore complètement à faire ; je suis assez disposé à croire que, si ces recherches n'ont pas été même ébauchées, cela tient aux difficultés qu'on éprouvait à préparer auparavant des tungstates alcalins neutres ou acides dans un grand état de pureté : peut-être que la connaissance plus intime des divers sels que j'ai étudiés dans le Mémoire permettra de combler cette lacune.

.....

Dans une première série d'expériences, toutes les dissolutions ont été ramenées, en général, à la même densité, 5 degrés de l'aréomètre de Baumé. Tous les morceaux de ficelle soumis aux réactifs étaient identiques; ils sont restés plongés pendant vingt-quatre heures dans les dissolutions; ils ont ensuite été mis dans une étuve chauffée à 140 degrés; ils y sont restés environ trente minutes.

Les résultats de ces essais ont été les suivants :

Chlorure de sodium.....	Aucun effet.
» de potassium.....	Id.
Chlorhydrate d'ammoniaque...	Id.
Chlorure de baryum.....	Id.
» de calcium.....	Quelques fibres détachées.
» de magnésium.....	Le brin devient légèrement cassant.
Protochlorure de fer.....	Le brin est cassant et a noirci.
Deutochlorure de fer.....	Le brin, noirci, est friable entre les doigts.
Chlorure de zinc.....	Id.
Protochlorure d'étain.....	Id.
Deutochlorure d'étain.....	Le brin, très-noirci, tombe en poussière sous la friction des doigts.
Bichlorure de cuivre.....	Le brin, noirci en partie, tombe en poussière sous la pression des doigts.
» de mercure.....	Aucun effet.
Nitrate d'ammoniaque.....	Id.
» de cuivre.....	Épailage.
» de mercure.....	Commencement d'épailage.
» de plomb.....	Aucun effet.
» de soude.....	Id.
» de baryte.....	Id.
» de chaux.....	Id.
» de potasse.....	Id.

Acide borique (2 degrés)	Brin cassant, s'effrite assez bien.
Phosphate acide de chaux	Épailage complet.
Manganate de potasse	Brin noirci, un peu épailé à la surface, s'effrite un peu.
Nitrate d'argent	Brin cassant, commençant à s'effriter.
Oxalate de potasse	Aucun effet.

Ainsi, à 5 degrés, l'épailage n'est produit qu'avec les chlorures de zinc, de fer, d'étain et de cuivre, les nitrates de cuivre, de magnésie et de fer, les sulfates d'étain et d'alumine, le bisulfate de potasse, l'alun de chrome, l'acide borique et le phosphate acide de chaux.

Afin de constater si une action sur le ligneux ne serait pas produite par des dissolutions plus concentrées, nous avons opéré avec des dissolutions à 10 et à 20 degrés Baumé, suivant les corps; nous avons laissé tremper pendant le même temps que précédemment, et aussi le même temps dans l'étuve, toujours à l'étuve de 140 degrés.

Voici les résultats obtenus :

Chlorure de sodium (20 degrés).	Aucun effet.
» de calcium (20 degrés).	Le brin devient assez cassant, mais il n'a pas noirci et ne pulvérise pas sous les doigts.
» de magnésium (20 degrés).	Le brin est devenu très-cassant, mais sans se pulvériser sous les doigts.
Sulfate de zinc (20 degrés) . . .	Commencement d'épailage, le brin s'effrite sous la friction des doigts.
» d'alumine (10 degrés) . .	Destruction complète de la ficelle, la laine n'est pas attaquée; couleur verte transformée en bleu, mais ramenée par l'ammoniaque.

Bisulfate de potasse (10 degrés).	Le brin se brise facilement.
Sulfate d'alumine (10 degrés)..	Épaillage complet, brin noirci.
» » (10 degrés)..	Saturé par le carbonate de soude. Aucun effet.

En ce qui concerne l'action des acides, nous avons agi exactement comme pour les chlorures et les sels. Avec des dissolutions à 5 degrés, nous avons constaté les faits suivants :

Acide chlorhydrique	Le brin, très-noirci, se pulvé- rise sous la friction des doigts.
» nitrique	Le brin a jauni; il se pulvé- rise sous la friction des doigts.
» tartrique	Le brin est devenu un peu cassant; il commence à s'ef- friter sous la pression des doigts.
» acétique (vinaigre)	Aucun effet.
» oxalique	Le brin, très-peu noirci, se pulvérise en forte partie sous la friction des doigts.
» citrique	Aucun effet.

Afin de rechercher l'influence de la densité des dissolutions, nous avons recommencé l'expérience avec de l'acide acétique à 10 degrés, de l'acide tartrique et de l'acide citrique à 20 degrés du même aréomètre. Nous avons obtenu les résultats qui suivent :

Acide acétique	Aucun effet.
» tartrique	Le brin, un peu bruni, est très-cassant.
» citrique	Le brin est devenu assez cas- sant.

Ainsi, quelques acides organiques agissent plus ou moins

légèrement; un seul, l'acide oxalique, produit l'épailage.

En résumé, il résulte des faits exposés dans cette Note :

1° Que la cellulose et le ligneux se laissent désorganiser sous l'action des agents chimiques suivants, pourvu que le tissu, essoré après imbibition, soit ensuite élevé dans une étuve à une température d'environ 140 degrés : acide sulfurique, chlorhydrate d'alumine, acide chlorhydrique, acide nitrique, chlorures de zinc, de fer, d'étain, de cuivre, nitrates de cuivre, de magnésie, de fer, sulfates d'étain, d'alumine, bisulfate de potasse, alun de chrome, acide borique, phosphate acide de chaux, acide oxalique;

2° Que la laine, au contraire, n'est pas attaquée dans les conditions précédentes;

3° Que les autres agents suivants ne détruisent pas la fibre végétale dans les mêmes conditions : chlorures de sodium, de potassium, de baryum, de calcium, de magnésium, de mercure, chlorhydrate d'ammoniaque; nitrates d'ammoniaque, de mercure, de plomb, de soude, de baryte, de chaux, de potasse; sulfates de cuivre, d'ammoniaque, de manganèse, de fer, de chaux, de magnésie, de soude, de potasse; bisulfate de potasse, alun d'ammoniaque, nitrate d'alumine, alun de potasse, tartrate de soude et de potasse; phosphates d'ammoniaque, de soude, de potasse; iodure de potassium, tartrate de soude, chlorate de potasse, hypochlorite de potasse (eau de javelle), oxalate d'ammoniaque, oxalate de potasse, acide tartrique, acide acétique, acide citrique;

4° Que le premier effet produit par les agents qui ont la propriété d'épailer (toujours dans les conditions précédentes) est d'enlever une partie de l'eau à la matière végétale pour la carboniser.

Nous nous proposons de poursuivre l'étude de ces curieux phénomènes, qui mettent particulièrement en évidence l'action des corps avides d'eau, à une température de 125 à 140 degrés, sur les matières végétales, en respectant les matières laineuses.

~~~~~

## RECHERCHES SUR LES GAZ CONTENUS DANS LES FRUITS DU BAGUENAUDIER ;

PAR M. CAMILLE SAINTPIERRE,  
Directeur de l'École d'Agriculture de Montpellier,

ET M. LUCIEN MAGNIEN,  
Ingénieur agricole.

---

Tout le monde a vu les fruits du *Colutea arborescens* (légumineuse), vulgairement appelé *Baguenaudier*. Ces fruits, gonflés de gaz, sont un jouet bien connu ; ils éclatent par la pression de la main et laissent apparaître à leur intérieur les graines insérées sur un double rang.

Mais ces fruits présentent une particularité curieuse. Lorsque l'éclatement a eu lieu sur des organes assez jeunes, on voit les enveloppes reprendre leur forme primitive et une cicatrice solide se former rapidement.

I. Nous avons pensé qu'il serait intéressant, au point de vue de l'étude de la respiration des plantes, d'analyser ces gaz.

Ces expériences nous montrent que le gaz contenu dans ces fruits ne représente pas, comme on l'a cru, la composition de l'air atmosphérique. Ces gaz sont un mélange relativement pauvre en oxygène et contenant une proportion variable d'acide carbonique sur l'origine duquel nous allons nous prononcer tout à l'heure.



# GAZ CONTENUS DANS LES FRUITS DU BAGUENAUDIER. 133

naudier et introduit ces enveloppes déchirées avec leurs graines adhérentes dans des cloches contenant de l'air et renversées sur le mercure.

## Nouvelle série d'expériences.

| NUMÉROS<br>des<br>expé-<br>riences. | DATE<br>des<br>expériences. | ACIDE<br>CARBONIQUE<br>pour 100. | OXYGÈNE<br>pour 100. | AZOTE<br>pour 100. | DURÉE DES EXPÉRIENCES.                                                               |
|-------------------------------------|-----------------------------|----------------------------------|----------------------|--------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| 7                                   | 31 juillet.                 | 27,83                            | 0,00                 | 72,17              | Cinq jours.                                                                          |
| 8                                   | 29 »                        | 26,48                            | 0,00                 | 73,52              | Vingt-quatre heures dont une nuit.                                                   |
| 9                                   | 2 août.                     | 16,08                            | 4,19                 | 79,73              | De 8 <sup>h</sup> 30 <sup>m</sup> du matin à 5 <sup>h</sup> 30 <sup>m</sup> du soir. |
| 10                                  | 5 »                         | 14,74                            | 5,12                 | 80,14              | De 9 heures du matin à 4 heures du soir.                                             |

Ces analyses nous montrent le fait de la consommation de l'oxygène par les organes déchirés du *Colutea*. Or ces organes, graines et enveloppes, étaient de couleur entièrement verte. Dans le cas où l'expérience s'est prolongée pendant la nuit, tout l'oxygène a disparu ; mais, même dans le cas où nous avons opéré à la lumière, l'absorption d'oxygène est considérable.

D'un autre côté, si l'acide carbonique produit n'était le résultat que de la combustion du carbone par l'oxygène de l'air, les quantités d'acide carbonique fournies par l'analyse seraient notablement inférieures dans tous les cas, ce qui n'est pas. Dans les expériences de jour, 9 et 10, la somme de l'oxygène resté libre et de l'oxygène passé à l'état d'acide carbonique représente sensiblement les 21 pour 100 d'oxygène que l'on trouve dans l'air.

Mais, dans les expériences qui ont duré la nuit (7 et 8), tout l'oxygène a disparu et le volume d'acide carbonique produit dépasse celui qui pourrait résulter de l'action com-



## ANALYSE DES GAZ DE LA GROTTÉ DE ROYAT

(GROTTE DU CHIEN);

PAR M. ET. FINOT,

Préparateur de Chimie à la Faculté des Sciences de Clermont,  
et à la Station agronomique du Centre.

La grotte de Royat est située à gauche de la route, à 200 mètres environ de l'établissement thermal; elle est creusée sous le basalte dans les pouzzolanes.

En y pénétrant, on constate les phénomènes suivants: l'odorat est d'abord frappé par une odeur piquante particulière, la respiration est gênée et s'accélère; la face s'injecte, la conjonctive rougit; puis surviennent des tintements et des éblouissements; le pouls est plus rapide, les jambes fléchissent, et, si l'on ne se hâtait de sortir, on ne tarderait pas à perdre entièrement connaissance et à tomber sur le sol.

Les gaz recueillis par aspiration dans des tubes fermés sur place (au chalumeau) ont donné à l'analyse les résultats qui suivent :

Première analyse. Deuxième analyse.

|                         |        |        |
|-------------------------|--------|--------|
| Acide carbonique. . . . | 25,38  | 25,69  |
| Oxygène. . . . .        | 18,46  | 20,13  |
| Azote. . . . .          | 56,16  | 54,18  |
|                         | <hr/>  | <hr/>  |
|                         | 100,00 | 100,00 |

Abstraction faite de l'acide carbonique, les gaz ont la composition suivante :

Première analyse. Deuxième analyse.

|                  |        |        |
|------------------|--------|--------|
| Oxygène. . . . . | 24,74  | 27,10  |
| Azote . . . . .  | 75,26  | 72,90  |
|                  | <hr/>  | <hr/>  |
|                  | 100,00 | 100,00 |

On voit que cet air renferme plus d'oxygène que l'air ordinaire.

En présence de ce fait, je me suis posé cette question : quelle est l'origine de ces gaz, d'où vient l'acide carbonique ?

Voici l'hypothèse qui me semble pouvoir répondre à ces questions : les eaux pluviales qui arrivent sur le sol pénètrent lentement les couches, elles se chargent alors des gaz confinés qui sont, comme on le sait, d'après les expériences de MM. Boussingault et Lewy, beaucoup plus riches en acide carbonique que l'air ordinaire. A mesure que l'eau descend, la température s'élève, l'eau s'échauffe ; quand sa température est suffisamment élevée, si elle se trouve dans une couche poreuse, les gaz qu'elle tenait en dissolution s'échappent et viennent à la surface du sol.

Peut-on admettre qu'il existe dans l'intérieur de la terre une masse de carbone, qui par sa combustion donne de l'acide carbonique ?

Je ne le pense pas, car le gaz qui se dégage en même temps que l'acide carbonique n'est pas de l'azote pur, mais bien un mélange d'azote et d'oxygène, qui a la même composition que l'air en dissolution dans les eaux.

L'hypothèse de la décomposition des carbonates n'est, je crois, pas plus admissible que la première.

~~~~~

SUR LES COMBINAISONS NITROGÉNÉES DE LA SÉRIE GRASSE. ACIDES NITROLIQUES ;

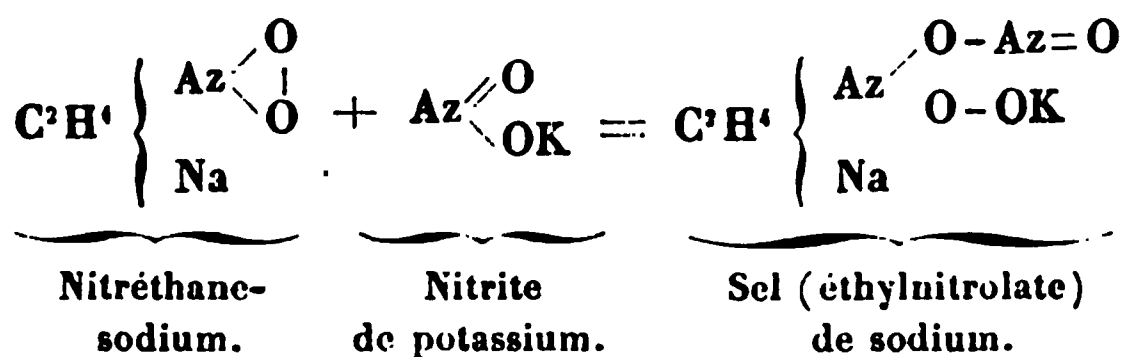
PAR M. VICTOR MEYER ⁽¹⁾ ;

Nous avons fait connaître, il y a quelque temps, aux lecteurs de ces *Annales* les recherches remarquables de

(¹) *Berichte der D. Chem. Gesellsch. zu Berlin*, t. VI, p. 1492.

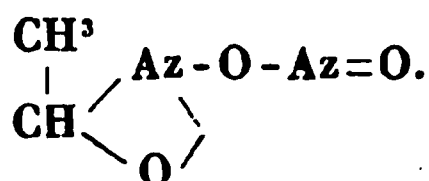
de carbone, il est clair que, dans la réaction de la potasse alcoolique sur la nitréthane, il y a transport d'un atome d'azote provenant d'une molécule de nitréthane sur une autre molécule de nitréthane. Comme d'ailleurs le nouveau corps ne prend naissance qu'en petite quantité dans la réaction dont il s'agit, l'auteur a supposé qu'il se forme en vertu d'une réaction secondaire du nitrite de potassium, premièrement formé, sur un excès de nitréthane, ce nitrite de potassium prenant naissance par l'action de la potasse sur le groupe AzO^2 de la nitréthane. L'expérience a vérifié cette prévision. M. V. Meyer a réussi à préparer le nouveau corps en faisant réagir une solution aqueuse de nitréthane sodique sur un excès d'une solution aqueuse de nitrite de potassium. Lorsqu'on ajoute un acide à un mélange de ces solutions, il ne se sépare pas une seule goutte de nitréthane, et la liqueur agitée avec de l'éther cède à celui-ci le nouveau corps qui reste après l'évaporation de l'éther. Pour le purifier, il suffit de le faire cristalliser une fois dans l'eau.

Sa composition est exprimée par la formule $\text{C}^2\text{H}^4\text{Az}^2\text{O}^3$. Il prend naissance par l'addition directe de tous les éléments de l'azotite de potassium à ceux de la nitréthane. C'est un sel de potassium qui est le produit direct de cette réaction; l'acide que l'on ajoute décompose ce sel de potassium, mettant en liberté l'acide éthylnitrolique anhydre $\text{C}^2\text{H}^4\text{Az}^2\text{O}^3$. M. V. Meyer représente les diverses phases de ces réactions par les équations suivantes :



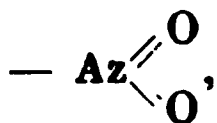
Par l'action d'un acide sur ce sel de sodium, il se forme

L'acide éthylnitrolique fond de 81 à 82 degrés et se décompose en même temps en laissant dégager des torrents de gaz et de vapeurs rouges; le résidu renferme de l'acide acétique. Cette décomposition est intéressante; elle semble démontrer, en effet, que le groupe C^2H^4 n'est pas de l'éthylène CH^2-CH^2 , mais bien de l'éthylidène CH^2-CH , le méthyle de ce dernier se retrouvant dans l'acide acétique. D'après cela la constitution de l'acide éthylnitrolique doit être représentée par la formule

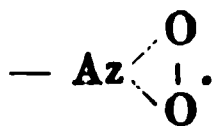


Il possède les propriétés d'un anhydride. En présence des alcalis, il se colore en rouge intense. L'éther n'enlève plus rien à la solution.

La fixation directe des éléments du nitrite de potassium sur la nitréthane est une réaction très-intéressante et qui ne peut s'effectuer que par l'intermédiaire du groupe non saturé AzO^2 . Elle semble démontrer que la constitution de ce groupe n'est pas exprimée par la formule



mais bien par la formule



La liaison entre les 2 atomes d'oxygène venant à se rompre, l'un et l'autre de ces atomes peuvent fixer un autre élément. Telle est l'idée qui sert de base aux formules développées par lesquelles on a représenté plus haut et la constitution de l'acide éthylnitrolique et les réactions qui lui donnent naissance.



Le second produit est la bromhydrine bromée du glycol
 $\begin{array}{c} \text{CHBr}^2 \\ | \\ \text{CH}^2.\text{OH} \end{array}$. Il bout de 179 à 181 degrés (non corrigé). C'est

un liquide presque inodore, épais, ordinairement coloré en vert ou en violet, mais pouvant être obtenu incolore par la distillation ; sa saveur est sucrée. Il est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante. Sa solution aqueuse réduit la liqueur de Fehling et précipite l'argent d'une solution ammoniacale de nitrate d'argent. Le chlorure d'acétyle la convertit en acétobromhydrine

bromée $\begin{array}{c} \text{CHBr}^2 \\ | \\ \text{CH}^2.\text{O}.\text{C}^2\text{H}^3\text{O} \end{array}$ bouillant de 193 à 195 degrés.

Une solution de potasse sèche, dans l'alcool méthylique, dédouble la bromhydrine bromée du glycol en HBr et $\text{C}^2\text{H}^3\text{BrO}$. Ce dernier corps est l'oxyde d'éthylène bromé. Il est liquide et bout entre 89 et 92 degrés. Il réduit la liqueur de Fehling.

~~~~~

## DOSAGE DU SULFURE DE CARBONE DANS LES SULFOCARBONATES ALCALINS ;

PAR MM. L. FINOT ET A. BERTRAND.

Souvent appelés à faire des dosages de sulfure de carbone dans les sulfocarbonates, nous avons bien vite reconnu que les différents procédés proposés par les chimistes ne méritaient pas une entière confiance.

Le procédé de MM. Delachanal et Mermet (*Comptes rendus*, juillet 1875), qui consiste à décomposer à l'ébullition le sulfocarbonate de plomb par l'acide acétique, et à recueillir le sulfure de carbone dégagé dans un tube taré renfermant de l'huile d'olive, n'est pas exempt de reproches : nous avons remarqué que le sulfure de carbone n'était pas complètement absorbé par l'emploi d'un seul



par l'un d'eux passe un tube à ponce imbibée d'acide sulfurique; et par l'autre, un petit tube qui peut se fermer par un caoutchouc et une pince.

L'appareil renfermant le sulfocarbonate est placé sur le plateau d'une balance, et l'on en fait la tare; puis on l'agite pour bien mélanger le sulfocarbonate et le sulfate de zinc, ce qui donne lieu à la formation du précipité jaune de sulfocarbonate de zinc.

Alors on chauffe légèrement : la décomposition commence, le sulfure de carbone s'échappe; quand la matière est devenue blanche, ce qui indique que tout le sulfocarbonate de zinc est transformé en sulfure, on ouvre la pince qui fermait l'un des tubes du ballon; on fait passer un courant d'air sec au moyen d'un flacon aspirateur, pour enlever les dernières traces de sulfure de carbone, et, quand l'appareil est refroidi, on le pèse de nouveau : la perte de poids indique le sulfure de carbone pour 10 grammes.

Dans le tableau suivant, nous donnons le résultat de quelques analyses effectuées par notre procédé sur du sulfocarbonate de potasse de la Pharmacie centrale (Dorvault).

| NUMÉROS<br>des<br>expériences. | POIDS<br>des<br>KS, CS <sup>2</sup> . | POIDS<br>de CS <sup>2</sup> obtenu<br>dans chaque<br>expérience. | CS <sup>2</sup><br>pour 100 c. cubes. | CS <sup>2</sup><br>pour 100 gr. |
|--------------------------------|---------------------------------------|------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------|
| 1                              | 4,168                                 | 0,636                                                            | 21,2                                  | 15,25                           |
| 2                              | 6,863                                 | 1,0535                                                           | 21,07                                 | 15,35                           |
| 3                              | 13,784                                | 2,155                                                            | 21,55                                 | 15,63                           |
| 4                              | 12,370                                | 1,928                                                            | 21,422                                | 15,58                           |

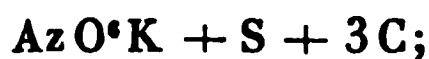
Le sulfocarbonate de zinc n'est pas le seul qui se décompose à la température de 50 à 60 degrés d'après la formule  $MS, CS^2 = MS + CS^2$ ; les sulfocarbonates de cuivre et de mercure se comportent de la même façon.



hydrogène, etc.). Ces circonstances indiquent la complexité et l'état inachevé des métamorphoses : elles résultent à la fois de la brièveté du temps pendant lequel les réactions s'exercent, et du défaut d'homogénéité offert par le simple mélange des composants de la poudre. Ces variations ne paraissent influencer d'une manière notable, ni sur la force de l'explosion, ni sur la chaleur dégagée ; mais elles s'opposent, disent les savants auteurs, à toute représentation chimique générale de la métamorphose produite par l'explosion.

2. C'est cette dernière opinion, contraire à ce que l'on sait en Chimie, que je demande la permission d'examiner. La discussion, fondée principalement sur les résultats des expériences de MM. Noble et Abel, ne peut qu'accroître l'intérêt qui s'attache à ces résultats. Elle me semble importer d'autant plus, que l'on ne saurait échapper à un empirisme aveugle, ni établir aucune direction méthodique dans les essais et les tâtonnements qui doivent perfectionner la pratique, si l'on n'est parvenu à quelque connaissance des relations théoriques des phénomènes.

3. Je vais chercher à dégager les réactions chimiques fondamentales qui se sont produites dans les expériences de MM. Noble et Abel, d'après leurs propres analyses. (*Transactions philosophiques*, p. 72, 74 et 75 ; 1875). Les poudres anglaises sur lesquelles ils ont opéré se rapprochaient beaucoup, par leur dosage, de la relation simple



laquelle exige

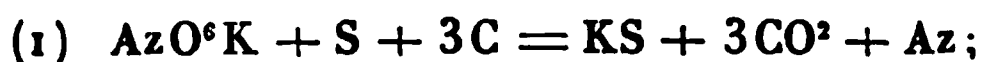
$$\text{Az O}^{\text{e}}\text{K} = 74,8; \quad \text{S} = 11,8; \quad \text{C} = 13,3.$$

Les produits de l'explosion, opérée à volume constant, peuvent être réduits à six, savoir : trois solides, le carbonate, le sulfate, le sulfure de potassium ; trois gazeux, l'azote, l'oxyde de carbone, l'acide carbonique. J'écarte



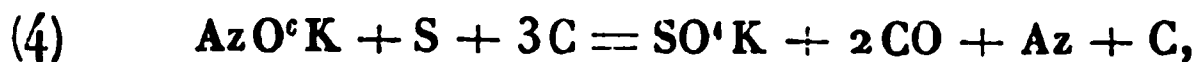


Toutes ces circonstances étant corrélatives, les résultats analytiques qui répondent à une dose négligeable de sulfate de potasse pourront être représentés par le système des trois équations suivantes, se développant simultanément sur des quantités de matière proportionnelles aux nombres  $\frac{1}{3}$  ;  $\frac{1}{2}$  ;  $\frac{1}{6}$ .



5. Examinons maintenant le cas limite inverse, où le sulfate de potasse offre la dose maximum, 12 à 14 centièmes; c'est-à-dire où il renferme à peu près le cinquième du potassium de l'azotate, tandis que le carbonate formé simultanément en retient un peu moins de moitié. L'oxyde de carbone baisse en même temps dans les analyses vers 2,6, c'est-à-dire vers le rapport  $\frac{1}{4}$  CO pour  $\text{AzO}^6\text{K}$ ; tandis que le soufre libre tend à disparaître.

Ces relations accusent encore des réactions régulières, exprimées par un système d'équations simultanées, dont deux identiques aux précédentes : soit (1) pour un tiers de la matière, et (3) pour près de la moitié; tandis que la formation du sulfate de potasse répondrait, pour un huitième de la matière, à l'équation (4) ci-dessous, et pour un douzième à l'équation (5) :



6. Ces cinq équations simultanées représentent les cas limites. Mais il est facile de vérifier que leurs combinaisons expriment aussi, d'une manière approchée, les cas intermédiaires; leur système exprime donc la métamorphose chimique de la poudre, du moins quant aux produits fondamentaux. Celle-ci se réduit en définitive à cinq







théoriques, la réaction produite par un excès de carbone ne pouvant offrir en fait une telle simplicité, parce qu'il se produit toujours de l'acide carbonique et des sulfates.

Au contraire, la combustion par un excès de nitre fournit des nombres conformes à la pratique, parce qu'elle donne des produits stables et incapables de réagir les uns sur les autres. Les nombres obtenus par la théorie peuvent, dans ce cas, être contrôlés par l'expérience.

En effet les rapports



répondent à une poudre formée de

Nitre = 84; Soufre = 8; Charbon (supposé carbone pur) = 8;  
la combustion d'un semblable mélange doit fournir en théorie 870<sup>cal</sup> et 0<sup>sr</sup>, 335 de produits gazeux.

Or M. Sarrau a bien voulu me communiquer les nombres inédits de ses expériences relatives à la poudre avec excès de nitre.

Il a obtenu avec une poudre formée de

Nitre = 80; Soufre = 10; Charbon = 10:

832 calories et 0<sup>sr</sup>, 297 de produits gazeux.

Il y a ici un léger excès de soufre et de charbon. En rapportant les résultats à 84 parties de nitre, on aurait 873 calories et 0<sup>sr</sup>, 312 de produits gazeux.

Les nombres théoriques sont, on le voit, aussi voisins qu'on peut l'espérer des résultats trouvés.

M. Sarrau a obtenu encore avec une poudre formée de

Nitre = 80; Soufre = 8; Charbon = 12:

835 calories et 0<sup>sr</sup>, 325 de produits gazeux; soit pour 84 parties de nitre: 876 calories et 0<sup>sr</sup>, 341 de produits gazeux: l'accord avec la théorie est encore plus complet.

La vérification que je viens de présenter entre les chif-



gène, à cause de l'absorption de chaleur qui en est la conséquence, etc.

12. Quelques mots maintenant sur les *produits accessoires*.

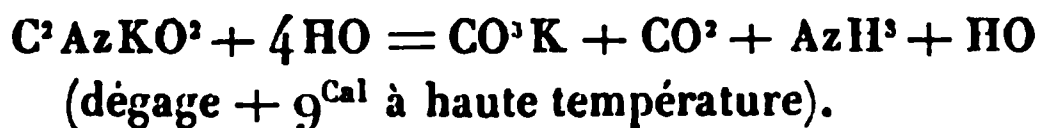
Le *sulfocyanure* paraît dériver des deux réactions suivantes :



La coexistence d'un peu de *cyanure* semble probable, d'après ce qui précède, ainsi que celle du *cyanate* :



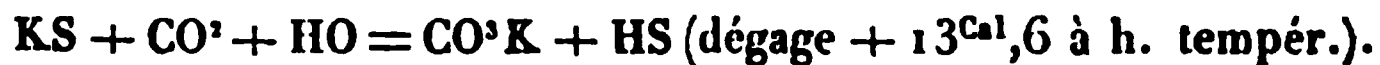
mais le cyanate doit être changé ensuite par la vapeur d'eau en carbonate de potasse, acide carbonique et ammoniac :



L'acide carbonique, l'ammoniacque et l'eau se combinent pendant le refroidissement : telle me paraît être l'origine du *sesquicarbonate d'ammoniacque* signalé par les auteurs. Une portion pourrait d'ailleurs tirer sa source de l'hydrogène du charbon employé.

La *vapeur d'eau* elle-même, dont on vient d'invoquer l'influence, dérive en partie de l'eau hygrométrique de la poudre, en partie de l'hydrogène contenu dans le charbon. La quantité est trop faible pour intervenir dans les réactions principales; mais elle est l'origine de la plupart des réactions accessoires.

En effet, l'*hydrogène sulfuré* dérive du sulfure alcalin, de l'acide carbonique et de l'eau :





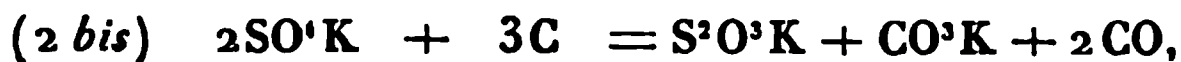
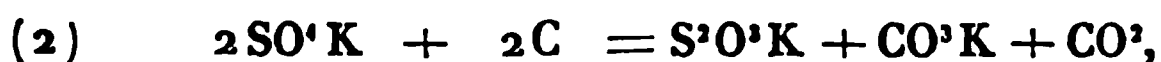


ser. Cependant chacun de ces produits n'en est pas moins formé suivant une loi régulière, et la transformation chimique de la poudre est exprimée dans tous les cas par un système simultané d'équations très-simples.

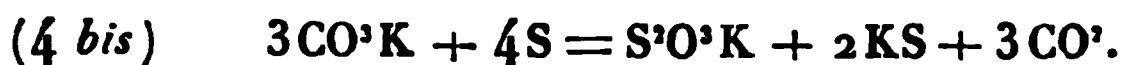
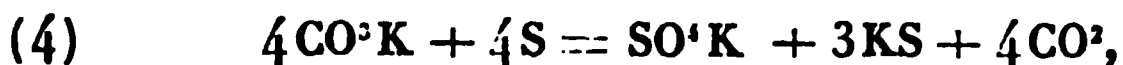
### SUR L'HYPÓSULFITE DE POTASSE;

PAR M. BERTHELOT.

1. Les analyses des produits de combustion de la poudre signalent toutes, depuis une vingtaine d'années, l'hyposulfite potassique à côté du sulfure, et cela dans une proportion qui varie entre des limites fort étendues, telles que 2 et 20 centièmes, sans changement apparent dans les conditions (Noble et Abel). Le rôle de ce sel dans l'explosion a même donné lieu à une théorie ingénieuse de M. Fedorow, d'après laquelle la formation de l'hyposulfite et du sulfure serait due à la réduction par le charbon du sulfate de potasse, formé tout d'abord :



ainsi qu'à la réduction consécutive du carbonate par le soufre excédant :



J'ai étudié la stabilité et la formation thermique de l'hyposulfite de potasse, afin de contrôler les opinions précédentes.

2. *Formation thermique.* — J'ai déterminé la chaleur de dissolution du sel :

|                                                         |   |                     |
|---------------------------------------------------------|---|---------------------|
| $S^2O^3K$ anhydre (1 p. + 80 p. eau), à 14°, absorbe... | — | <sup>Cal</sup> 2,28 |
| $S^2O^3K, HO$ .....                                     | — | 3,06                |

On a, d'autre part :

|                                                                                  |   |                     |
|----------------------------------------------------------------------------------|---|---------------------|
| $C + O^2 = SO^2$ gaz (moyenne de Dulong, Hess, Favre et Silberman, Andrews)..... | + | <sup>Cal</sup> 38,8 |
| $SO^2$ gaz + eau = $SO^2$ dissous (Favre et Silberman, Thomsen).....             | + | 3,8                 |
| $SO^2$ dissous + S = $S^2O^3, HO$ dissous (Thomsen)...                           | — | 4,6                 |
| $K + O + eau = KO, HO$ dissoute (Thomsen).....                                   | + | 82,3                |
| Union de l'acide hyposulfureux étendu et de la potasse étendue.....              | + | 14,8                |
| Séparation de $S^2O^3K$ anhydre.....                                             | + | 2,3                 |
| Formation depuis les éléments : $S^2 + O^2 + K = S^2O^3K$ .                      | + | 137,4               |

Je calcule même, d'après les données existant dans la Science,

|                                                   |   |       |
|---------------------------------------------------|---|-------|
| $S + O^2 + K = SO^2K$ .....                       | + | 175,4 |
| $K + S = KS$ .....                                | + | 51,1  |
| $C$ (carbone du charbon de bois) + $O = CO$ ..... | + | 14,0  |
| $C + O^2 = CO^2$ .....                            | + | 48,5  |
| $C + O^2 + K = CO^2K$ .....                       | + | 140,4 |

3. Calculons avec ces éléments les équations de M. Fedorow pour la formation de l'hyposulfite :

|                                                        |   |                     |
|--------------------------------------------------------|---|---------------------|
| (2) $2SO^2K + 2C = S^2O^3K + CO^2K + CO^2$ absorberait | — | <sup>Cal</sup> 24,5 |
| (2 bis) $2SO^2K + 3C = S^2O^3K + CO^2K + 2CO$ »        | — | 45,0                |
| (4 bis) $3CO^2K + 4S = S^2O^3K + 2KS + 3CO^2$ »        | — | 16,1                |

Tous ces chiffres sont négatifs et la valeur absolue en est trop grande pour pouvoir être compensée, même à une haute température, par la différence probable des

chaleurs de fusion ou des chaleurs spécifiques. La formation de l'hyposulfite de potasse, d'après ces équations, donnerait donc toujours lieu à une absorption de chaleur.

4. Or cette circonstance ne saurait être admise dans aucune réaction chimique directe, accomplie sans le concours d'une énergie étrangère. La seule qui puisse intervenir ici serait l'énergie empruntée à l'acte de l'échauffement. Mais celle-ci s'exerce uniquement pour donner lieu à la décomposition totale ou partielle, c'est-à-dire à la dissociation des composés chimiques, dissociation qui s'accomplit avec absorption de chaleur, et qui d'ailleurs peut être suivie par une nouvelle réaction, développée avec dégagement de chaleur, entre les corps ainsi formés par la dissociation et d'autres substances présentes dans le système. La condition *sine quâ non* de cette nouvelle réaction est évidemment que les composés qu'elle détermine soient indécomposables à la température où elle a lieu, ou tout au moins plus stables que les composés primitifs. Autrement les nouveaux composés ne pourront se former ; ou bien il s'en formera tout au plus quelques traces, dont la quantité sera réglée par le rapport des stabilités. Par exemple, dans le cas présent, l'hyposulfite de potasse devrait être indécomposable à la température qui dissocie le sulfate de potasse, ou tout au moins dissocié à un degré analogue, pour pouvoir subsister en proportion comparable au sulfate, après refroidissement. De même pour la transformation du carbonate en hyposulfite.

5. J'ai été ainsi conduit à étudier la stabilité de l'hyposulfite de potasse. J'ai chauffé ce sel sec au bain d'alliage, dans une atmosphère d'azote. Jusque vers 500 degrés, il n'éprouve aucune altération notable, si ce n'est que le gaz se charge de traces d'hydrogène sulfuré (provenant d'un peu d'humidité que le sel retient jusque vers cette température). Le dosage par l'iode indique que le sel, après







résultats de ces calculs rectifiés d'après les données les plus exactes que je vais exposer.

## I.

*Quantités de chaleur dégagées par la formation des composés azotiques depuis leurs éléments.*

| Substance.                                       | Équivalents. | Quantité de chaleur<br>pour |        |
|--------------------------------------------------|--------------|-----------------------------|--------|
|                                                  |              | 1 équival. 1 gramme.        |        |
|                                                  | gr           | Cal                         | cal    |
| Éther azotique, $C^4H^4(AzO^6H)$ .....           | 91           | + 31,0                      | +341   |
| Nitroglycérine, $C^6H^2(AzO^6H)^3$ .....         | 227          | + 25,0                      | +110   |
| Poudre-coton, $C^{24}H^{10}O^{10}(AzO^6H)^3$ ... | 549          | +502,0                      | +919   |
| Acide picrique, $C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2$ .....    | 229          | — 14,0                      | — 66,5 |
| Picrate de potasse, $C^{12}H^3K(AzO^4)^3O^2$ .   | 267          | + 51,0                      | +186   |
| Acide azotique, $AzO^6H$ .....                   | 63           | + 19,0                      | +316   |
| Azotate de potasse, $AzO^6K$ .....               | 101          | + 97,3                      | +926   |

Ces quantités ont été calculées en admettant que la formation de l'alcool



dégage + 74<sup>Cal</sup>,0 (voir *Annales de Chimie et de Physique*, 4<sup>e</sup> série, t. VI, p. 392) :

Celle de l'acide azotique,  $Az + O^6 + H = AzO^6H$ . +19,9

Celle de l'eau,  $H + O$ ..... +34,5

Celle de l'éther azotique au moyen de l'acide et de l'alcool : + 6,2 (d'après mes expériences directes).

Celle de la glycérine a été déduite, à défaut de données expérimentales, de la chaleur de combustion probable + 400 (*Annales de Chimie et de Physique*, 4<sup>e</sup> série, t. VI, p. 424), nombre qu'il importerait de remplacer par une détermination expérimentale;

Celle de la nitroglycérine au moyen de l'acide et de la glycérine, + 14,2 (d'après mes expériences directes).





## III.

*Quantités de chaleur dégagées par la combustion complète de la substance explosive au moyen de l'oxygène libre (l'eau supposée gazeuse).*

|                              |     | 1 équiv. | 1 gr. substance explosive. |
|------------------------------|-----|----------|----------------------------|
|                              |     | Cal      | cal                        |
| Éther azotique . . . . .     | 91  | 305,5    | 3357                       |
| Nitroglycérine . . . . .     | 227 | 406,5    | 1786                       |
| Poudre-coton . . . . .       | 549 | 873,5    | 1572                       |
| Acide picrique . . . . .     | 229 | 668,5    | 2919                       |
| Picrate de potasse . . . . . | 267 | 661,0    | 2473                       |

On peut déduire de ce tableau la chaleur dégagée par la combustion opérée au moyen d'un corps oxydant, au lieu de l'oxygène libre; il suffit d'y joindre le tableau suivant, calculé d'après les données récentes de M. Thomsen, sur les oxydes métalliques, et d'après mes propres expériences sur l'azotate et sur le chlorate de potasse.

## IV.

A étant la chaleur dégagée par la combustion d'un équivalent de la substance hydrocarbonée par l'oxygène libre;  $n$  le nombre d'équivalents d'oxygène employés dans la combustion, la chaleur dégagée par divers oxydants sera

|                                                        | Chaleur de combustion. |
|--------------------------------------------------------|------------------------|
| Oxyde de cuivre, $n\text{CuO}$ . . . . .               | $A - 18,6n$            |
| Oxyde de plomb, $n\text{PbO}$ . . . . .                | $A - 25,1n$            |
| Oxyde d'étain, $n\text{SnO}$ . . . . .                 | $A - 35,0n$            |
| » bioxyde, $n\frac{\text{SnO}_2}{2}$ . . . . .         |                        |
| Oxyde d'antimoine, $n\frac{\text{PbO}_4}{4}$ . . . . . | $A - 31,0n$            |
| Oxyde de mercure, $n\text{HgO}$ . . . . .              | $A - 15,3n$            |







On possède alors toutes les données nécessaires pour calculer la chaleur dégagée pendant les vingt minutes de la réaction, sans avoir besoin de faire aucune hypothèse théorique sur la vitesse du refroidissement : celle-ci étant donnée, pour chacune des températures qui se sont succédé, par une courbe dressée empiriquement, méthode que j'ai coutume d'employer dans les cas de ce genre (*voir ce Recueil*, 4<sup>e</sup> série, t. XXIX, p. 158). J'ajouterai que la correction du refroidissement est faible dans les conditions où j'opère. Par exemple, le maximum surpassant de 4°,940 la température initiale, la correction totale du refroidissement a été trouvée à 0°,136, c'est-à-dire à  $\frac{1}{40}$  environ de la valeur totale.

Le poids de l'acétylène absorbé était de 0<sup>gr</sup>,1595.

La chaleur dégagée pendant cette première phase est énorme : elle a été trouvée, dans deux expériences, égale à 456<sup>Cal</sup>,2, et 456,0 pour  $C^4H^2 = 26^{gr}$ . Mais cette quantité de chaleur ne répond pas à une réaction simple et bien connue; outre que le carbonate formé est mêlé d'oxalate (<sup>1</sup>), l'oxyde de manganèse précipité n'offre pas une composition certaine et entraîne de la potasse en combinaison. Il est donc nécessaire de tout ramener à un état final absolument défini.

*Deuxième phase.* — A cet effet, on calcule la proportion d'acide oxalique nécessaire pour compléter la réduction du permanganate; on prend cette proportion, et même un peu plus, dissout dans 50 parties d'eau; on mélange la liqueur avec une solution étendue d'acide sulfurique renfermant un poids connu de cet acide, dans le rapport

---

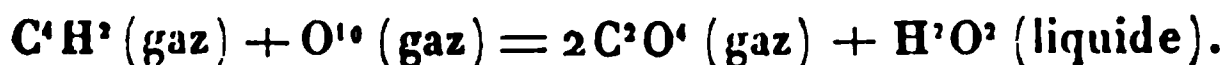
(<sup>1</sup>) La proportion d'oxalate est minime dans ces conditions, où l'acétylène se trouve tout d'abord en présence d'un grand excès de permanganate faiblement alcalin. Pour obtenir beaucoup d'oxalate, il faut, au contraire, faire tomber goutte à goutte le permanganate très-alcalinisé dans une atmosphère d'acétylène, en attendant la décoloration avant d'ajouter une nouvelle dose de réactif.



**Calculs.** — Ces données obtenues, on calcule la chaleur dégagée pendant la première phase de la réaction, accomplie dans un milieu alcalin; on l'ajoute à la chaleur dégagée pendant la seconde phase de la réaction, accomplie dans un milieu acide. Cette somme représente la chaleur dégagée par la formation de l'eau et de l'acide carbonique dissous, aux dépens d'un poids connu d'acétylène, réuni à un poids connu d'acide oxalique, l'oxygène étant emprunté au permanganate de potasse, dont les autres composants se trouvent ramenés à l'état final de sulfates de manganèse et de potasse, en présence d'un très-grand excès d'acide sulfurique.

Dans ces conditions, la chaleur prise par l'acide oxalique peut être calculée à l'aide des données de mon Mémoire sur la chaleur de combustion de cet acide (*Annales de Chimie et de Physique*, 5<sup>e</sup> série, t. V, p. 305); l'excès de chaleur développé dans l'oxydation par le permanganate, employé au lieu d'oxygène libre et dans les conditions spéciales de la combustion précédente, est également connu par mes expériences (même Recueil, 5<sup>e</sup> série, t. V, p. 309); enfin la chaleur de dissolution de l'acide carbonique dans l'eau, d'après mes expériences, est égale à  $+ 5^{\text{Cal}}, 6$  pour  $\text{C}^2\text{O}^4 = 44^{\text{gr}}$ .

4. *Chaleur de combustion.* — C'est ainsi que l'on parvient à calculer la chaleur dégagée par la combustion de l'acétylène au moyen de l'oxygène libre



J'ai trouvé, dans plusieurs expériences concordantes, cette quantité égale à  $+ 321^{\text{Cal}}$ , pour  $\text{C}^4\text{H}^2 = 26^{\text{gr}}$ .

M. Thomsen a obtenu de son côté (*Poggendorff's Annalen*, t. CXLVIII, p. 387), en brûlant l'acétylène par l'oxygène libre, des nombres compris entre 315 et 308, en moyenne 311 Calories : résultats dont la différence avec le mien propre ne surpasse pas celle qu'on pouvait

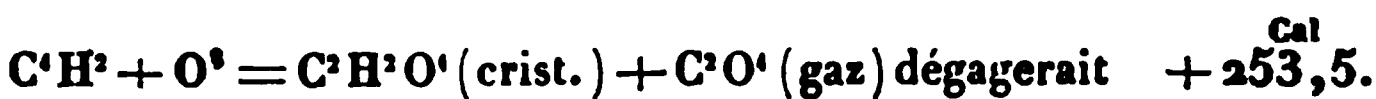




Ce n'est pas là une réaction fictive; car, avec l'oxygène pur et une solution étendue de potasse, cette oxydation a lieu réellement, comme je l'ai reconnu (*voir* ce Recueil, 4<sup>e</sup> série, t. XXIII, p. 212); elle dégage alors  $+ 124^{\text{Cal}}$ .

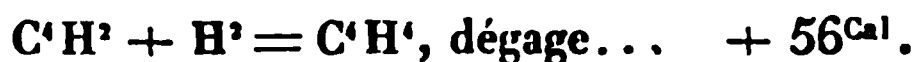
Au moyen de l'acétylène dissous et de l'acide chromique étendu, telle qu'elle a également lieu (*voir* ce Recueil, 4<sup>e</sup> série, t. XXIII, p. 213), la formation de l'acide acétique dégage un chiffre de Calories voisin de  $110^{\text{Cal}}$ .

La formation des acides formique et carbonique avec l'oxygène pur et l'acétylène,



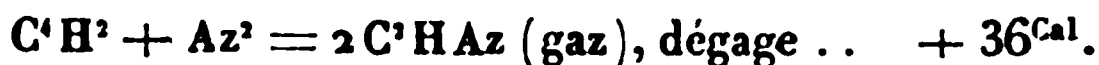
Au moyen de l'acide chromique concentré, telle qu'elle a lieu réellement, elle dégage un chiffre voisin.

*Hydrogène.* — La synthèse de l'éthylène avec l'acétylène, telle qu'elle a lieu directement au rouge sombre sur une portion du mélange d'acétylène et d'hydrogène,



Avec l'hydrogène naissant, la réaction est plus facile et d'un meilleur rendement; mais il convient de tenir compte de la chaleur mise en jeu dans la production de l'hydrogène.

*Azote.* — La synthèse de l'acide cyanhydrique par l'acétylène et l'azote purs, synthèse qui a lieu si nettement sous l'influence de l'étincelle électrique,



*Condensation.* — La synthèse de la benzine, qui a lieu par la condensation directe de l'acétylène,



Toutes ces réactions sont donc exothermiques, et la grandeur des quantités de chaleur dégagées explique l'aptitude





pur ( $90^{\text{gr}} = 4^{\text{lit}}$ ); on en mesure la température et on la verse dans le calorimètre : la température s'y élève aussitôt. En trois minutes un nouveau maximum se produit ; en même temps la liqueur se décolore et s'éclaircit. On suit la marche du thermomètre pendant un quart d'heure.

Enfin on dose l'excès d'acide oxalique, opération d'analyse pure, dans laquelle n'entre aucune mesure calorimétrique.

*Calculs.* — La chaleur totale dégagée pendant les deux phases est facile à calculer; elle représente l'oxydation d'un poids connu d'aldéhyde et celle d'un poids d'acide oxalique, également connu d'après le dernier dosage. L'oxygène fixé sur l'aldéhyde doit répondre à 2 équivalents, comme il a été dit; ce qui constitue une vérification essentielle. Enfin on connaît l'excès de chaleur fourni par le permanganate, par rapport à une oxydation faite à l'aide de l'oxygène pur, dans la condition des expériences. (*Voir ce Recueil*, 5<sup>e</sup> série, t. V, p. 309.)

4. Tout calcul fait,



a dégagé, à 14 degrés,

$$+ 66,2 \quad \text{et} \quad + 67,6, \quad \text{en moyenne} \quad + 66,8^{\text{Cal}}$$

J'ai voulu connaître la quantité de chaleur correspondante, pour l'aldéhyde et l'acide acétique purs, sous leurs divers états; or j'ai trouvé, dans des expériences déjà publiées :

|                                                                                                         |                      |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|
| $\text{C}^1\text{H}^1\text{O}^1$ liquide $+ 120 \text{ H}^2\text{O}^2$ , à 23 degrés, dégage..          | $+ 3,6^{\text{Cal}}$ |
| $\text{C}^1\text{H}^1\text{O}^1$ liquide $+ 100 \text{ H}^2\text{O}^2$ , à 14 degrés, dégage..          | $+ 0,3$              |
| $\text{C}^1\text{H}^1\text{O}^1$ solide absorbe, en fondant.....                                        | $- 2,5$              |
| $\text{C}^1\text{H}^1\text{O}^1$ liquide, en devenant gazeux, d'après Favre et Silbermann, absorbe..... | $- 6,1$              |

J'ai déterminé la chaleur de vaporisation de l'aldéhyde, à la température ordinaire,

|                             |                      |
|-----------------------------|----------------------|
| Soit pour $C^1H^1O^1$ ..... | 5,99 et 6,01         |
| En moyenne.....             | 6 <sup>Cal</sup> ,00 |

On déduit de ces nombres :

|                                                       |                       |
|-------------------------------------------------------|-----------------------|
| $C^1H^1O^2$ pur + $O^2 = C^1H^1O^1$ liquide dégage... | + 70,1 <sup>Cal</sup> |
| $C^1H^1O^2$ pur + $O^2 = C^1H^1O^1$ solide.....       | + 67,6                |
| $C^1H^1O^2$ gaz + $O^2 = C^1H^1O^1$ gaz .....         | + 70,0                |

valeurs voisines de celles que fournit la fixation du même poids d'oxygène sur l'oxyde de carbone ou l'hydrogène; car .

|                                               |                     |
|-----------------------------------------------|---------------------|
| $C^2O^2$ gaz + $O^2 = C^2O^1$ gaz, dégage.... | + 69 <sup>Cal</sup> |
| $H^2$ gaz + $O^2 = H^2O^2$ gaz     »     .... | + 59                |

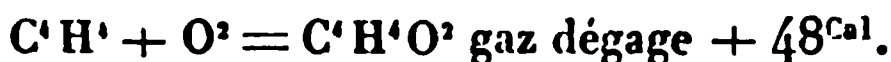
5. *Formation de l'aldéhyde : 1° depuis les éléments.*  
— Cette formation se déduit de celle de l'acide acétique :

$C^1 + H^1 + O^1 = C^1H^1O^1$  liquide dégage + 116<sup>Cal</sup> (*Annales de Chimie et de Physique*, 3<sup>e</sup> série, t. VI, p. 412); donc

$C^1$  (diamant) +  $H^1 + O^2 = C^1H^1O^2$  liq. dég. + 46<sup>Cal</sup>; gaz, + 40.

Avec le carbone tiré du charbon de bois, on trouverait + 52 et 46<sup>Cal</sup>.

2° *Formation de l'aldéhyde avec l'éthylène :*

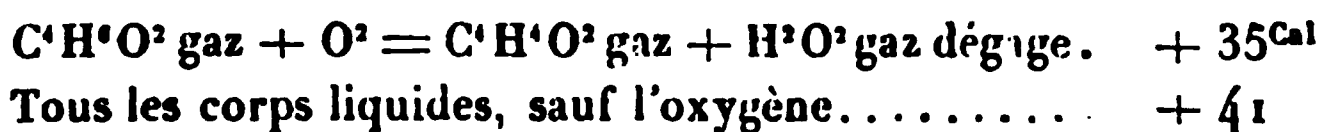


C'est là une réaction directe que j'ai réalisée au moyen de l'acide chromique (*voir* ce Recueil, 4<sup>e</sup> série, t. XIX, p. 428).

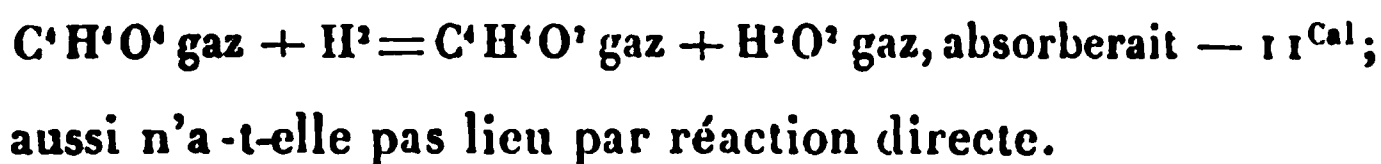
3° L'alcool décomposé par la chaleur rouge fournit de l'aldéhyde, en perdant de l'hydrogène, comme Liebig l'a montré. Cette réaction :



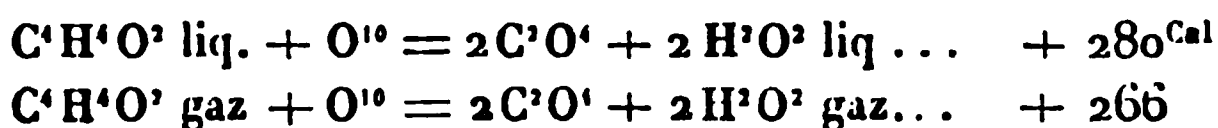
Dans la transformation classique de l'alcool en aldéhyde par oxydation, il y a, au contraire, dégagement de chaleur :



4° La formation de l'aldéhyde par réduction de l'*acide acétique* :

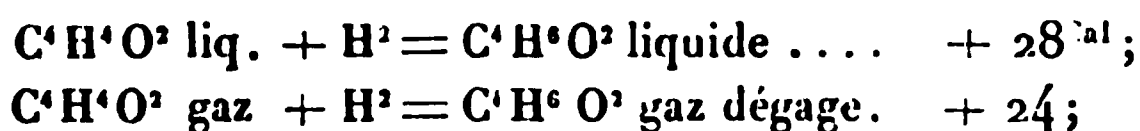


6. *Chaleur de combustion* :



7. *Réactions principales* :

*Hydrogène.* — Formation de l'alcool (réaction indirecte) :



réaction qui équivaut à peu près à la réduction réelle de l'aldéhyde par l'acide iodhydrique.

*Oxygène.* — Formation de l'acide acétique... + 70<sup>Cal</sup>.

*Chlore et halogènes* (état actuel de tous les composants) :

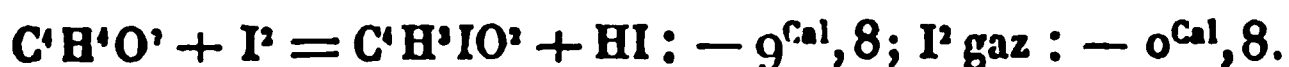
*Chlorure acétique.*



*Bromure acétique.*



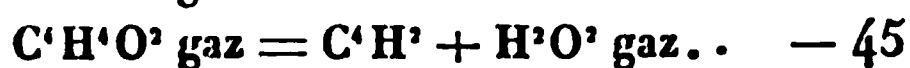
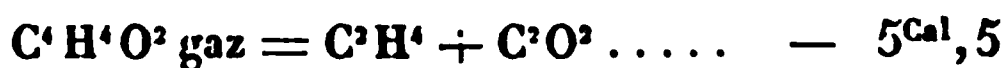
*Iodure acétique.*



J'ai déjà remarqué que ces chiffres négatifs, pour les com-

posés iodés, répondent à l'impossibilité d'une formation directe.

*Chaleur.* — Décompositions pyrogénées (produites par une énergie étrangère aux affinités chimiques) :



~~~~~

APPLICATION DE LA THÉORIE MÉCANIQUE DE LA CHALEUR A L'ÉTUDE DES LIQUIDES VOLATILS

RELATIONS SIMPLES

ENTRE LES CHALEURS LATENTES, LES POIDS ATOMIQUES

ET LES TENSIONS DES VAPEURS ;

PAR M. RAOUL PICTET.

Dans presque tous les ouvrages récents sur la Théorie mécanique de la chaleur, les auteurs consacrent les premiers chapitres aux équations générales des problèmes thermiques, c'est-à-dire au principe de l'équivalence, et au second principe, celui de l'égalité de rendement des cycles réversibles; puis ils appliquent directement les équations générales trouvées aux changements d'état des corps et aux phénomènes de calorimétrie qui s'y rattachent. Sadi Carnot, Clapeyron et depuis MM. Clausius, Dupré, Zeuner, Hirn, etc., etc., ont suivi sensiblement des marches analogues et ont été conduits à des résultats très-semblables. Cependant la solution physique des problèmes étudiés analytiquement est toujours obscure, elle ne peut se défaire du cortège confus d'équations qui voilent constamment une compréhension positive du résultat de l'analyse.

P' ; en effectuant le calcul, on trouve pour T

$$(1) \quad T^{\text{km}} = \frac{10333 (274 + t^0) l \left(\frac{P'}{P} \right)}{1,293\delta \times 274}.$$

L'expression $l \left(\frac{P'}{P} \right)$ représente le logarithme népérien du quotient des pressions, elle s'introduit dans cette formule par l'intégration du travail entre les limites P et P' .

2° Calcul de la chaleur absorbée dans le réfrigérant A .

Pour 1 kilogramme de liquide, nous aurons

$$(2) \quad \lambda - c(t' - t) = \text{chaleur absorbée en calories.}$$

Nous remarquerons que ces deux équations n'ont aucune lettre commune; elles représentent deux ordres de faits totalement différents.

En effet, supposons que nous ayons deux liquides volatils ayant chacun même densité, mêmes tensions P et P' , même chaleur spécifique c , mais ayant une cohésion double l'une de l'autre. Le travail interne de désagrégation de l'un sera double de celui de l'autre, et en conséquence la chaleur latente λ sera double de λ' , puisque la chaleur latente n'est autre chose que celle qui est absorbée pour vaincre la cohésion des molécules liquides.

Dans cet exemple, la quantité T serait la même pour les deux liquides, mais la seconde formule donnerait pour $\lambda - c(t' - t)$ et $\lambda' - c(t' - t)$ des valeurs qui pourraient varier du simple au double.

Supposons en second lieu que ces deux liquides aient λ et λ' égales, P et P' égales, c égal, mais que $\delta' = 2\delta$.

La quantité de kilogrammètres exprimée par T et T'

Si la seconde hypothèse ne se vérifiait pas, on pourrait accoupler deux cycles réversibles, celui de Carnot et celui fourni par un liquide volatil; la différence de ces deux cycles serait représentée par la transformation d'une certaine quantité de chaleur ambiante en travail mécanique.

En effet, le cycle de Carnot prouve que, lorsqu'on a une quantité de chaleur Q disponible à une température t' et t , on peut toujours transformer en travail une quantité

$$Q \frac{t' - t}{274 + t'} \text{ calories.}$$

Dans le cycle représenté dans notre *fig. 1*, on dispose dans le condenseur d'une quantité de chaleur qui est au minimum de $Q = \lambda$ à une température t' : donc on pourra toujours en retirer une force motrice donnée par l'expression

$$T' = \lambda \frac{t' - t}{(274 + t')} \times 433,5 \text{ (équivalent mécanique de la chaleur).}$$

Si cette quantité est supérieure à T tirée de notre équation (1), nous aurons évidemment un travail disponible qui sera exprimé par l'accouplement de ces deux cycles, soit $T' - T$, et qui sera soutiré aux sources de chaleur ambiantes.

Introduisons dans nos deux équations (1) et (2) nos deux hypothèses, nous aurons les relations suivantes :

Notre équation (2) peut être représentée par

$$\lambda - c(t' - t) = Q, \text{ chaleur absorbée en A.}$$

Calculons par le moyen du cycle de Carnot le travail que l'on doit dépenser pour soutirer une quantité de chaleur Q à la température t et la faire passer en t' ; elle est donnée par l'expression

$$Q' - \frac{Q'(t' - t)}{274 + t'} = \lambda - c(t' - t) = Q;$$

en réduisant cette équation et appelant E l'équivalent mécanique de la chaleur, on trouve

$$\frac{[\lambda - c(t' - t)] E (t' - t)}{274 + t} = \text{kilogrammètres nécessaires;}$$

puis nous allons égaler ce travail obtenu par le cycle de Carnot avec celui que nous avons trouvé pour le cycle d'un liquide volatil; on en tire la relation principale suivante :

$$(3) \quad \frac{10333 (274 + t) l \left(\frac{P'}{P} \right)}{1,2938 \times 274} = \frac{[\lambda - c(t' - t)] E (t' - t)}{274 + t}.$$

Nous dégageons de cette équation (3) la valeur de $\lambda - c(t' - t)$ et nous avons comme formule générale correspondant à notre hypothèse

$$(4) \quad \lambda - c(t' - t) = \frac{10333 (274 + t)^2 l \left(\frac{P'}{P} \right)}{1,2938 E \times 274 (t' - t)}.$$

Si notre hypothèse est juste, si elle répond aux conditions physiques du problème, elle doit se vérifier pour tous les liquides et pour toutes les températures.

Il nous faut prendre un liquide quelconque, choisir deux températures arbitrairement t et t' , chercher dans les Tables de M. Regnault les pressions P et P' correspondant aux températures t et t' et vérifier que l'équation (4) est constamment exacte. Si les résultats ne confirment point nos prévisions, c'est que l'hypothèse est mal fondée et que le cycle de Carnot ne s'applique pas aux liquides volatils.

Première vérification.

Prenons, par exemple, l'eau qui a été étudiée avec tant de soins par M. Regnault et vérifions l'équation pour les

températures $t = 100^\circ$ et $t' = 110^\circ$; les constantes sont

$$P = 760, \quad P' = 1075,37, \quad \delta = 0,625, \quad c = 1,$$

$$E = 433,5, \quad \frac{P'}{P} = 1,41496,$$

$$\gamma - c(t' - t) = \frac{10333 (374)^2 l(1,41496)}{1,293 \times 0,625 \times 433,5 \times 10 \times 274}.$$

Voici le calcul *in extenso*, comme exemple d'un cas particulier :

$\log 1,41496 = 0,1507400,$			
$\log 0,1507400 = \bar{1},1782285$	$\log 1,293 = 0,1115985$		
$\frac{1}{m} = 0,3622157$	$0,625 = \bar{1},7958800$		
$10333 = 4,0142264$	$433,5 = 2,6369891$		
$374 = 2,5728716$	$274 = 2,4377506$		
$\text{id.} = 2,5728716$	$10 = 1,0000000$		
$\log \text{numér.}$	$8,7004138$	$5,9822182$	
$\log \text{dénom.}$	$5,9822182$		
	$2,7181956$	$\log 522,63.$	

Nous avons

$$\lambda - 10 = 522,63,$$

d'où

$$\lambda = 532,63.$$

En cherchant dans les Tables de M. Regnault, on trouve que λ , pour la température de 100 degrés, est égale à 536 calories.

La différence n'est que de 3 calories, soit sensiblement $\frac{1}{100}$ de la valeur réelle.

Ce résultat vient donc confirmer notre hypothèse et la justifier.

L'équation (4) diffère essentiellement de celles qui ont été proposées par MM. Clapeyron, Clausius, Zeuner, etc., par le terme $c(t' - t)$ qui a été complètement négligé dans l'analyse des problèmes relatifs à la recherche des chaleurs latentes.

quides volatils dans la première colonne, dans la deuxième la température du point d'ébullition, dans la troisième les chaleurs latentes calculées et dans la quatrième les chaleurs latentes observées par M. Regnault et inscrites dans son ouvrage. Pour les liquides très-volatils, la dérivée augmente d'une manière sensible, ainsi qu'on peut le voir. Nous ne donnons ici que quelques liquides seulement du tableau général :

Noms des liquides.	Tempé- ratures.	λ calcu- lés.	λ obser- vées.	Dérivées.
Eau	100 ⁰	533,9	536	0,0346
Alcool	78,21	210	214,05	0,0325
Sulfure de carbone . . .	46	84	83,54	0,03189
Éther sulfurique	35	90,12	89,76	0,03563
Chloroforme	60	60,73	61	0,03337
Benzine	80	92,9	92,26	0,03000
Éther chlorhydrique . .	10	92,8	92,1	0,03779
Essence de térébenthine	155	65,6	68	0,0261
Mercure	350	71,6	77	0,02049
Acide sulfureux	— 10	94,2	94,5	0,04374

Il est facile de voir la coïncidence parfaite qui existe entre les résultats de notre hypothèse et ceux fournis par l'expérience. Les écarts sont très-faibles et s'expliquent facilement par les anomalies de la loi de Mariotte et les erreurs d'observation, dont il n'a pas été tenu compte dans nos équations.

La colonne des dérivées nous montre que la valeur de $\lambda \left(\frac{P'}{P} \right)$ pour $P = 760$ et $t' = t$ croît avec le pouvoir volatil des liquides; nous pouvons assez exactement représenter les valeurs de cette dérivée par

$$(5) \quad D \frac{\lambda \left(\frac{P'}{P} \right)}{t' - t} = K \frac{274}{274 + t}.$$

Appliquant cette formule (5) aux liquides mentionnés dans le tableau précédent, nous avons :

Noms des liquides.	Températures.	Dérivées.	Valeurs de K.
Eau.	100°	0,0346	0,045
Alcool.	78,21	0,0325	0,042
Sulfure de carbone.	46	0,03189	0,039
Éther sulfurique	35	0,03563	0,040
Chloroforme.	60	0,03337	0,040
Benzine.	80	0,03000	0,040
Éther chlorhydrique	10	0,03779	0,040
Essence de térébenthine.	155	0,0261	0,040
Mercure.	350	0,02049	0,044
Acide sulfureux.	10	0,04374	0,041

Ainsi le facteur $\frac{274 + t}{274}$, multipliant la dérivée des pressions par rapport aux températures, donne une quantité constante 0,041 ou très-approchée.

Pour des liquides aussi différents que le mercure et l'acide sulfureux, la différence n'est que de 0,003 ou moins de $\frac{1}{15}$ d'écart.

Après avoir vérifié notre hypothèse relative au cycle de Carnot et à celui des liquides volatils, revenons à notre hypothèse relative à la cohésion des liquides.

Nous supposons que la *cohésion atomique est constante* pour tous les corps affectant l'état liquide.

Appelons α le poids d'un atome liquide et F la cohésion qui lie cet atome à ceux qui l'entourent.

Soit également P la pression à la température t° .

Choisissons pour tous les liquides une pression

$$P = \text{const.} = 760^{\text{mm}};$$

elle correspond au point d'ébullition.

Puisque la pression extérieure exercée par les vapeurs sur le liquide est constante, *l'effort de la chaleur et son*

travail de désagrégation sont représentés exactement par la chaleur latente interne à cette température. Or, si la force est F , agissant d'après une loi quelconque suivant un espace égal pour tous les liquides, le travail de désagrégation pour séparer à l'état gazeux un atome de liquide sera $F k = \text{const.}$

Le nombre des atomes contenus dans un poids 1 est $\frac{1}{\alpha}$; mais il faut prendre α pour la température t , c'est-à-dire la densité de l'atome variable suivant la température du point d'ébullition.

Intégrant le travail élémentaire pour un poids de 1 kilogramme, la somme doit représenter la chaleur latente interne du liquide à la température t° , et l'on a l'équation fondamentale

$$(6) \quad \lambda = \frac{K (274 \times t)}{\alpha \times 274},$$

d'où l'on déduit

$$(7) \quad \frac{274 \alpha \lambda}{274 + t} = K;$$

et faisant disparaître le facteur constant 274 pour tous les liquides, on arrive à

$$(8) \quad \frac{\alpha \lambda}{274 + t} = K,$$

équation liant le poids atomique avec la température et la chaleur latente interne.

Avant de faire la vérification numérique, nous remarquerons que la chaleur latente externe est sensiblement proportionnelle à α , de sorte que l'équation (8) doit se rapporter avec assez d'exactitude soit à la chaleur latente totale, soit à la chaleur latente interne seule; dans le tableau suivant, nous donnons les produits du poids atomique par les deux chaleurs latentes :

Liquides.	Chaleurs latentes totales.	Tempé- ratures.	Poids ato- miq.	Chaleurs lat. externes.	Chaleurs totales par poids atomique.	Chaleurs int. par poids atomique.
Eau.....	536	100 ⁰	9	40	12,50	11,8
Chloroforme..	61	60	59	5,31	10,80	10,00
Sulf. de carb..	83,54	46	38	8,18	10,00	9,70
Éther sulf....	89,76	35	37	8,15	10,7	10,05
Ess. de téréb.	68,8	155	68	6,14	11,8	10,90
Mercure.....	77,5	350	100	6,06	11,9	10,21
Acétone.....	130	55	29	11,044	11,45	10,48
Benzine.....	92,26	80	39	8,838	10,17	9,98
Esprit-de-bois.	264	67	16	20,48	12,35	11,3
Éther chlor...	92,1	10	32	8,58	10,37	9,65
Alcool.....	210	78,2	23	14,9	12,5	11,51
Acide sulf....	94,56	— 10	32	8,65	11,2	10,41

Ce tableau nous montre, par les nombres contenus dans les deux dernières colonnes, que les liquides ont tous la même cohésion, et que notre hypothèse est vraie. Ces comparaisons permettront peut-être d'arriver à calculer en fractions de millimètre le diamètre réel des atomes ; en effet, la cohésion et la pression exercée sur le liquide sont les seules forces qui luttent contre l'action désagrégeante de la chaleur ; en faisant varier la température, on a deux équations numériques qui seraient parfaitement définies si l'on connaissait la loi des attractions en fonctions des distances des particules attirantes, et la répartition de la pression extérieure sur chaque atome. Je compte reprendre cette question dans une publication prochaine.

Le résultat de cette vérification numérique nous permet d'établir une autre relation entre les chaleurs latentes et les poids atomiques.

Puisque la cohésion est constante pour tous les liquides, que représentent les différences observées par M. Regnault dans les chaleurs latentes internes aux diverses tempéra-

tures? Elles ne sont que l'expression du travail dépensé pour séparer les atomes constituant le liquide de la température t à t' . Si nous admettons que les températures soient proportionnelles aux amplitudes des écarts des atomes entre eux, appelant F l'attraction de deux atomes pour une distance de 1 degré, $\frac{F}{x^m} =$ l'attraction pour une température x , et l'intégrale du travail nécessaire pour élever la température du liquide de t en t' sera $F \int_t^{t'} \frac{dx}{x^m}$, il faut répéter ce travail élémentaire pour chaque atome du liquide et, rapportant le travail au kilogramme, on aura

$$\frac{1}{\alpha} \int_t^{t'} \frac{dx}{x^m} = \text{travail dépensé pour élever la température du liquide de } t \text{ en } t'.$$

Divisant cette quantité par l'équivalent mécanique 433,5, on devra obtenir les différences des chaleurs latentes internes : de là l'équation

$$(9) \quad \frac{F}{433,5} \int_t^{t'} \frac{dx}{x^m} = \text{différence des chaleurs latentes internes;}$$

mais nous avons démontré que pour tous les liquides la cohésion est la même; donc le facteur $\frac{F}{433,5} \int_t^{t'} \frac{dx}{x^m} = K$ pour tous les liquides, et l'équation (9) se simplifie en celle-ci :

$$(10) \quad \text{différence des chaleurs internes} = K \alpha.$$

Nous concluons de cette équation (10) que pour deux mêmes températures t et t' , prises arbitrairement, la différence des chaleurs latentes internes multipliées par le poids atomique est un nombre constant pour tous les liquides.

Voici un relevé de quelques vérifications numériques, prises avec trois écarts considérables de température 100 et 110 degrés, ensuite 100 et 150 degrés, puis 50 et 150 degrés.

Liquides.	Chaleurs latentes int. à 100°.	Chaleurs latentes int. à 100°.	Poids atom. du Diff. liquide.	Produit.
Eau.....	496,29	488,36	7,93	9 71,37
Alcool.....	183,60	177,21	6,39	11 70,29
Chloroforme.....	51,03	49,86	1,17	59 69,03
Chlorure de carbone.	39,64	38,53	2,11	65 72,15
Sulfure de carbone..	67,33	65,34	1,99	38 75,62
Liquides.	Chaleurs latentes int. à 100°.	Chaleurs latentes int. à 150°.	Poids atom. du Diff. liquide.	Produit.
Eau.....	496,29	456,70	39,59	9 356,31
Alcool.....	183,60	154,09	29,51	11 324,61
Chloroforme.....	51,03	45,12	5,91	59 348,69
Chlorure de carbone.	39,64	33,76	5,88	65 382,20
Sulfure de carbone..	67,33	56,61	10,72	38 407,36
Liquides.	Chaleurs latentes int. à 50°.	Chaleurs latentes int. à 150°.	Poids atom. du Diff. liquide.	Produit.
Eau.....	536,12	456,70	79,42	9 714,70
Alcool.....	218,75	154,09	64,66	11 811,06
Chloroforme.....	56,75	45,12	11,63	59 686,17
Chlorure de carbone.	44,64	33,76	10,88	65 707,20
Sulfure de carbone..	76,07	56,61	19,46	38 739,48

De toutes les déterminations expérimentales, celles des chaleurs latentes internes sont les plus délicates en calorimétrie; aussi ne pouvons-nous exiger un accord plus complet entre la théorie et l'expérience dans des limites de températures aussi écartées; l'accord est suffisant pour justifier notre loi relative aux chaleurs latentes internes.

faire, sur l'un d'eux, une expérience avec un mélange gazeux d'azote, de 21 pour 100 d'oxygène à peu près, et d'acide carbonique en proportion variable. Cette expérience terminée, on faisait immédiatement respirer de l'air pur à l'autre lapin, dans le même appareil. A chaque séance nouvelle, on avait soin d'intervertir les rôles des lapins; de sorte que le même animal, dans deux expériences consécutives, respirait une fois de l'air pur et une fois de l'air contenant de l'acide carbonique. On ne faisait sur chaque lapin qu'une expérience par jour. Après une journée d'expériences, il y avait toujours au moins une journée de repos.

Les expériences ont toutes duré une heure et demie, et c'est au dernier quart d'heure de chacune d'elles que se rapportent les chiffres consignés dans les tableaux suivants. Pour faciliter l'interprétation des résultats, je rapporte en deux séries séparées les *six* expériences faites avec de l'air pur et les *six* faites avec de l'air contenant de l'acide carbonique.

Respiration de l'air atmosphérique
(exempt d'acide carbonique).

LAPIN on expérience.	COMPOSITION DE 100 VOLUMES						NOMBRE d'in- spirations en 1 minute.	VOLUME D'AIR		VOLUME	
	d'air inspiré.			d'air expiré.				inspiré en 1 heure. en 1 heure.	expiré en 1 heure.	de CO ² produit en 1 heure.	d'oxygène consommé en 1 heure.
	Az.	O.	CO ² .	Az.	O.	CO ² .					
A.....	79,2	20,8	néant	78,8	17,8	3,4	lit 72,0	lit 72,3	lit 2,40	lit 2,10	
B.....	id.	id.	id.	79,9	18,2	1,9	70,9	70,1	1,30	2,00	
A.....	id.	id.	id.	79,9	18,2	1,9	66,9	66,3	1,26	1,90	
B.....	id.	id.	id.	80,1	18,1	1,8	78,4	77,5	1,44	2,30	
A.....	id.	id.	id.	79,7	18,4	1,9	66,0	65,6	1,25	1,68	
B.....	id.	id.	id.	79,7	18,3	2,0	72,1	71,8	1,44	1,87	
Moyenne.	79,2	20,8	néant	79,7	18,0	2,3	71,1	70,6	1,515	1,975	

OBSERVATION : Le poids moyen des lapins étant de 1^{kg},900, le volume d'acide carbonique produit par kilogramme et par heure est $\frac{1,515}{1,900} = 0\text{lit},797$.
Le volume d'oxygène consommé par kilogramme et par heure est $\frac{1,975}{1,900} = 1\text{lit},04$. — Regnault et Reiset donnent pour cette même quantité 0lit,603. — La différence tient, sans doute, à ce que ces savants ont expérimenté avec des lapins adultes, pesant environ 4 kilogrammes, et respirant moins activement que les jeunes.

Composition de 100 litres d'air inspiré			Pour 100 lit. d'air inspiré	
Azote.	Oxygène.	Acide carbonique.	CO ² produit. lit	Oxygène consommé. lit
79,2	20,8	nul	2,3	2,8
67,1	20,8	12,1	0,9	1,1

Si donc le volume d'air respiré en une heure était le même dans tous les cas, ces résultats suffiraient pour montrer que l'*hématoxose* est ralentie par la présence d'une quantité anormale d'acide carbonique dans l'air et, par suite, dans le sang. Mais, en attendant que des expériences de très-longue durée aient démontré qu'il en est ainsi, nous sommes obligé de nous en tenir à nos observations, qui démontrent que le volume d'air inspiré dans l'unité de temps varie. L'animal qui respire un air chargé d'acide carbonique augmente l'amplitude de ses inspirations et parvient à respirer 97 litres d'air à l'heure, chiffre notablement supérieur à la quantité normale, qui est de 71 litres. Il corrige de la sorte une partie de l'influence nuisible de l'acide carbonique. Malgré cela, cette influence se fait encore sentir d'une manière bien évidente, ainsi que le montrent les moyennes relatives aux quantités de gaz consommé ou produit en une heure et que je rappelle ici :

Composition du mélange inspiré.			Acide carbonique produit	Oxygène consommé
Azote.	Oxygène.	Acide carbonique.	en une heure. lit	en une heure. lit
79,2	20,8	nul	1,515	1,975
67,1	20,8	12,1	0,918	1,008

Donc la présence de l'acide carbonique dans l'air inspiré a pour effet de diminuer la quantité d'acide carbonique produit et surtout la quantité d'oxygène consommé en une heure. En d'autres termes, *la présence de l'acide*

opinions erronées des hommes qui, seules, se contredisent; et, à ce sujet, on confond presque toujours l'interprétation des faits avec les faits eux-mêmes. Quand on dit, par exemple, qu'il y a ou qu'il n'y a pas de sucre dans le sang des diabétiques, on n'exprime pas un fait, comme on semble le croire : on émet simplement une opinion ou une interprétation déduite de l'emploi de méthodes ou de procédés de recherches qui constituent seuls les faits nécessaires à connaître pour porter un jugement sur l'opinion exprimée. Or nous allons voir que les méthodes expérimentales, et par conséquent les interprétations qu'on en a tirées, sont fautives aussi bien de la part de ceux qui ont affirmé que de ceux qui ont nié la présence du sucre dans le sang. Je ne fatiguerai pas le lecteur par les détails de mon examen critique (¹), je m'arrêterai seulement à quelques indications générales qui seront relatives : 1^o aux procédés chimiques mis en usage pour la recherche du sucre dans le sang; 2^o aux conditions physiologiques dans lesquelles le sang a été examiné; 3^o enfin à l'influence que les idées théoriques régnantes ont exercée sur la direction des recherches.

Relativement aux procédés chimiques de la recherche du sucre dans le sang, il y a des auteurs, tels que Dobson, Wollaston, Bouchardat, qui n'indiquent pas la manière dont ils ont opéré; leur opinion se réduit ainsi à une simple assertion qui ne repose sur aucune démonstration. Vauquelin et Ségalas ont opéré sur le sang après sa coagulation et vingt-quatre heures après la saignée. Ils ont fait un extrait alcoolique dans lequel, disent-ils, ils n'ont pas reconnu la saveur sucrée. Henry et Soubeiran ont également examiné le sang après sa coagulation et en ont fait de même un extrait alcoolique dans lequel ils n'ont pu constater le sucre ni par la saveur sucrée

(¹) *Revue scientifique*, nos 22 et 23, année 1874.

raux dans le pli de l'aîne, nous avons extrait rapidement et successivement le sang par le bout périphérique de la veine et par le bout central de l'artère, et nous avons fait immédiatement le dosage comparatif du sucre.

Sur trois chiens opérés par ce procédé, nous avons obtenu les résultats suivants :

	Sucre pour 1000	
	dans le sang artériel.	dans le sang veineux.
	gr	gr
1 ^{er} chien	1,45	0,73
2 ^e chien	1,24	0,99
3 ^e chien	1,17	0,88

Dans le second procédé, auquel nous donnons la préférence, nous recueillons encore simultanément les deux sangs artériel et veineux. A cet effet, nous plaçons une ligature sur l'artère et la veine crurales ; puis nous introduisons au-dessus de la ligature, dans le bout central de l'artère et dans le bout central de la veine, deux tubes ou deux sondes que nous faisons pénétrer à 5 ou 6 centimètres jusque dans les artère et veine iliaques primitives. Alors, à l'aide de deux seringues, nous faisons l'aspiration simultanée du sang artériel et du sang veineux.

Sur cinq chiens opérés de cette façon, voici les résultats fournis par l'expérience :

	Sucre pour 1000	
	dans le sang artériel.	dans le sang veineux.
	gr	gr
1 ^{er} chien	1,24	0,96
2 ^e chien	1,00	0,88
3 ^e chien	1,10	1,08
4 ^e chien	1,17	0,95
5 ^e chien	1,30	1,02

Dans le membre antérieur, le sang veineux se montre

cart, en perforant le torcular ou pressoir d'Hérophile; nous avons obtenu, pour 1000 de sang :

- 1,21^{gr} de sucre dans le sang veineux des sinus rachidiens.
- 1,35 de sucre dans le sang veineux des sinus de la dure-mère.
- 2,70 de sucre dans le sang artériel (1).

Le sang veineux qui revient des intestins et de la rate est également moins riche en sucre que le sang artériel. Nous avons trouvé :

0^{gr},83 et 0^{gr},90 dans le sang de la veine-porte, le sang artériel donnant 1^{gr},30 pour 1000.

Le sang veineux rénal est également plus pauvre en sucre que le sang artériel correspondant.

Ainsi cette seconde série d'expériences nous conduit aux mêmes conclusions que la première relativement à l'appauvrissement du sang veineux.

Notons encore que dans l'état normal, chez les animaux vigoureux, la teneur du sang veineux oscille environ de 0^{gr},60 à 1 gramme pour 1000. Toutefois nous devons rappeler ici les considérations que nous avons présentées à propos du sang artériel. Les analyses des sangs artériel et veineux doivent toujours être simultanées; car l'état physiologique dans lequel se trouvent les animaux exerce ici une influence, non-seulement sur la proportion du sucre du sang, mais aussi sur le rapport des quantités de matière sucrée des deux sangs artériel et veineux. Quand les animaux sont bien nourris et vivaces, la richesse du sang en sucre est, en général, à son *minimum* et la différence entre le sang artériel et veineux est la plus faible. Quand l'animal a éprouvé des pertes de sang modérées, on

(1) Dans le liquide céphalorachidien, on a trouvé 1 gramme pour 1000 de sucre.

lyse relativement à sa teneur en sucre. La partie difficile de l'opération est de savoir quand on est arrivé au niveau des veines sus-hépatiques. J'ai remarqué qu'en général on y est parvenu lorsqu'on a enfoncé une longueur de sonde pouvant être mesurée du pli de l'aîne droit jusqu'à la base de l'appendice xyphoïde. Si l'animal est calme et que la circulation veineuse ne soit point troublée par les efforts respiratoires ou par des mouvements violents, on obtient des résultats très-nets dans le dosage comparatif du sang de la veine cave à diverses hauteurs; mais, pour plus de certitude dans l'opération et pour empêcher les reflux par en bas du sang hépatique dans la veine cave, on peut pratiquer une petite ouverture aux parois abdominales immédiatement au-dessous et dans l'angle de la dernière fausse côte. Avec l'index de la main gauche porté sur la veine cave au-dessus de l'insertion des veines rénales, on peut alors reconnaître et diriger l'extrémité de la sonde et empêcher par une compression ménagée les reflux sanguins, de manière à obtenir le sang des veines sus-hépatiques sans mélange de celui des parties inférieures de la veine cave.

Nous citerons, parmi un grand nombre d'expériences toutes faites sur des chiens un certain nombre de résultats qui sont des plus décisifs.

Première expérience.

Sucre
pour 1000.

Sang de la veine cave infér., dans le bassin	0,88 ^{gr}
Sang de la veine cave infér., au niveau des veines rénales	1,00
Sang de la veine cave infér., au niveau des veines sus-hépatiques.	2,66

Deuxième expérience.

Sang de la veine cave inf., au-dessous des veines ré- nales	1,08
Sang de la veine cave inf., au niveau des veines sus- hépatiques.	2,00

ne prennent ordinairement pas en considération; il ressort des tableaux ci-après :

	Chassigny.	Château-Renard.	Harrison County.
Silice	35,30	38,13	47,30
Magnésie	31,76	77,67	24,53
Protoxyde de fer. .	26,70	29,44	28,03
	Concord.	Danville.	Searsmont.
Silice	47,30	50,08	40,61
Magnésie	24,53	20,14	36,34
Protoxyde de fer. .	28,02	10,85	19,21

On voit, d'après ces tableaux, que, déduction faite de la petite quantité de carbone que contiennent les météorites noires, la masse de matière minérale dont elles sont composées est à peu près la même que celle qui appartient à ce qu'on appelle le type ordinaire des météorites pierreuses, et la matière minérale à laquelle appartiennent ces corps doit nécessairement être la même dans les deux genres de météorites, c'est-à-dire l'olivine et le pyroxène, différant seulement en ce que la pâte de ces minéraux est plus ou moins compacte.

Si nous lisons les écrits de quelques-uns des savants qui s'occupent de l'étude de ces corps, nous remarquons qu'ils attachent peu d'importance à ces faits. Nous voyons, par exemple, M. Meunier, dans un article sur l'*origine des météorites*, publié dans le *Cosmos*, déc. 1869, s'étonner de ce que je considère l'uniformité circonscrite de la composition des météorites comme une preuve d'une origine cosmique de ces corps, tant au sujet du globe ou des globes dont ils proviennent qu'à l'égard de leur composition rocheuse.

une partie des cristaux et les ayant chauffés dans un petit tube, ils offraient le même genre de réaction que ceux du graphite.

M. le professeur Roscoë, de Manchester, a déjà étudié ces cristaux, avec autant de soin que le lui permettait la quantité minime de matière qu'il avait à sa disposition; mon analyse a donné le même résultat que la sienne, et il est évident que ce produit est de la même nature que celui qu'on retire du graphite.

Nous ne devons pas oublier de dire que c'est le professeur Wöhler qui, ayant examiné la météorite tombée à Raba, a, le premier, appelé l'attention sur l'hydrocarbure contenu dans ces météorites noires.

La météorite d'Orgueil.

Cette météorite est une des plus intéressantes de toutes les météorites carbonifères que l'on connaisse; il y a une ou deux particularités qui s'y rattachent, dont j'enverrai sous peu les détails à l'Académie.

C'est grâce à la libéralité de M. le professeur Daubrée et de l'Administration du Jardin des Plantes que j'ai pu me procurer la matière qui a fait l'objet de mon examen.

M. Cloëz et M. Pisani ont étudié sous presque tous les rapports cette météorite d'une façon détaillée, et les résultats qu'ils ont obtenus ont été publiés dans les *Comptes rendus* en 1864. Le premier de ces deux chimistes analysa la matière carbonifère en son entier, considérant qu'elle ressemblait à l'humus, et, en la séchant à 110 degrés, il trouva :

Carbone	63,35
Hydrogène	5,90
Oxygène	30,75
	<hr/>
	100,00

matière sulfureuse ; peut-être vient-elle d'une petite quantité d'une matière semblable au sulfhydrate d'éthyle



On pourrait également supposer que les cristaux en forme d'aiguilles ne sont pas bien éloignés du quintisulfure d'éthyle $\text{C}^1\text{H}^6\text{S}^5$.

Soufre	75,00
Carbone	20,00
Hydrogène	5,00

Voici la composition des cristaux que je détachai de la partie supérieure du vase dans lequel j'avais fait évaporer l'éther du mélange de la météorite d'Orgueil :

Soufre	79,55
Carbone	15,00
Hydrogène	3,00

Dans l'analyse ci-dessus, la quantité de soufre est exactement indiquée, mais il y avait trop peu de carbone et d'hydrogène pour que je puisse garantir les résultats qui les concernent.

Roscoë a brûlé 0^{gr},008 du résidu de la météorite d'Alais dans de l'oxygène sec, et il a obtenu 0^{gr},10 d'acide carbonique et 0^{gr},003 d'eau, ce qui donne :

Soufre	125 parties	66
Carbone	54 » 	28
Hydrogène	10 » 	6

On ne peut considérer les résultats de cette analyse que comme approximatifs, attendu qu'elle n'a été faite que sur

gène avec les acides. Les seuls acides qui puissent réagir directement sur les carbures sont :

1° Les *hydracides* (acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique); mais la réaction est souvent trop lente pour se prêter à des mesures calorimétriques. Cependant j'ai réussi à réaliser des mesures avec l'amylène et ces trois hydracides. On obtient ainsi le type de la formation thermique des éthers des hydracides. Tel est l'objet du *premier Mémoire*.

2° L'*acide sulfurique fumant*; ce corps se combine avec un grand nombre de carbures d'hydrogène et la réaction est immédiate. J'ai choisi comme corps fondamentaux la benzine, le toluène et l'éthylène. A la vérité, les composés ainsi formés ne sont pas des éthers proprement dits, n'étant pas décomposables par l'eau, avec régénération d'alcools. Mais ce sont des corps congénères : certains d'entre eux, l'acide iséthionique, par exemple, peuvent être formés, soit avec le carbure (l'éthylène), soit avec l'alcool correspondant; ils servent dès lors d'intermédiaires pour déterminer la chaleur dégagée dans la transformation du carbure d'hydrogène en alcool. Ces réactions sont étudiées dans le *deuxième Mémoire*.

3° L'*acide sulfurique monohydraté* agit sur le *propylène*, assez rapidement pour que la formation de l'acide isopropylsulfurique puisse devenir l'objet de mesures calorimétriques. Ces mesures, comparées avec la même formation au moyen de l'*alcool isopropylique*, fournissent la chaleur de formation de ce dernier alcool, dont l'étude offre un intérêt tout particulier (*cinquième Mémoire*).

J'ai également mesuré la chaleur dégagée dans la réaction de l'acide sulfurique monohydraté sur l'amylène : réaction qui donne lieu à la *formation* du diamylène, type de celle *des corps polymères* (*deuxième Mémoire*).

4° L'*acide azotique monohydraté* s'unit directement avec un certain nombre de carbures d'hydrogène. J'ai

3° Enfin j'ai appliqué la *réaction des chlorures acides sur l'alcool* à la mesure de la chaleur de formation de l'éther acétique, après avoir précisé, par des expériences spéciales, les caractères chimiques de la réaction.

Ces questions font l'objet du *sixième Mémoire*, relatif à la formation des éthers.

Dans le *septième Mémoire*, je suis revenu sur *les éthers à hydracides*, en tant que formés au moyen des alcools; j'ai mesuré la chaleur dégagée par la réaction immédiate des hydracides sur l'alcool ordinaire.

Enfin le *huitième Mémoire* traite d'une question congénère à la formation des éthers, celle de la *formation des amides*, sur laquelle je communique diverses expériences.

PREMIER MÉMOIRE.

UNION DES CARBURES D'HYDROGÈNE AVEC LES HYDRACIDES;

PAR M. BERTHELOT.

1. C'est le mode le plus direct de la formation des éthers. Je n'ai pas essayé d'étudier la réaction avec l'éthylène, parce qu'elle est trop lente, ni même avec le propylène; mais j'ai reconnu qu'on peut obtenir des résultats très-nets avec l'amylène.

2. Voici comment j'opère. Je prends un poids connu d'amylène, 1^{er}, 5 à 3 grammes par exemple, et un poids connu d'une solution aqueuse d'hydracide saturé à basse température, ces deux corps étant contenus dans des ampoules et le poids de la solution acide étant 15 à 20 fois aussi grand que celui du carbure d'hydrogène. Je place les deux ampoules dans un large tube de verre mince, plongé dans un calorimètre qui renferme 500 grammes d'eau, et je laisse le système se mettre en équilibre de température.

Cela fait, je brise les ampoules par des secousses con-

venables; ou bien encore à l'aide d'une baguette adaptée au bouchon du large tube, au moyen d'un caoutchouc dans lequel elle peut glisser. J'agite vivement le tube, son bouchon étant saisi à l'aide d'une pince de bois. La réaction s'opère aussitôt; elle dégage très-peu de chaleur. Le maximum est atteint au bout de cinq à six minutes et ne dure pas plus de deux à trois minutes. La correction du refroidissement est insensible dans ces conditions, à cause de la faiblesse de l'élévation de température.

On calcule dès lors aisément la chaleur dégagée, Q_1 . Cette quantité représente la somme des trois effets suivants : séparation d'une certaine quantité d'hydracide de l'eau, dans une solution saturée; combinaison de cet hydracide avec le carbure; enfin réaction de l'eau séparée sur le surplus de la solution d'hydracide. Or le premier et le dernier effet peuvent être calculés, d'après mes tables relatives à la dissolution des hydracides (*Annales de Chimie et de Physique*, 5^e série, t. IV, p. 467).

On peut d'ailleurs contrôler ce calcul par une mesure directe. En effet, aussitôt après l'expérience précédente, il suffit de briser le large tube, de façon à en mélanger le contenu avec l'eau du calorimètre et à mesurer la chaleur, Q_2 , dégagée dans cette nouvelle opération. D'autre part, on dissout dans la même quantité d'eau un poids connu de la solution acide, poids à peu près égal à celui de l'expérience principale, et l'on mesure la chaleur dégagée. Un calcul facile permet de tirer de là la quantité précise de chaleur, Q , que le poids de la solution concentrée d'hydracide employée pour réagir sur le carbure aurait dégagé, si cette solution concentrée d'hydracide avait agi d'abord sur l'eau pure. La différence entre cette quantité et la somme des deux précédentes :

$$Q - (Q_1 + Q_2),$$

représente la chaleur qui se dégagerait si l'on séparait

la portion d'hydracide combinée au carbure, pour la dissoudre dans un grand excès d'eau.

Cette portion d'hydracide entrée en combinaison doit être déterminée, après l'expérience, par l'essai alcalimétrique de la liqueur; méthode qui laisse un peu à désirer, la portion combinée étant une fraction minime du total.

On peut encore, comme contrôle, recueillir le produit de la première réaction et déterminer, par deux séries de distillations fractionnées, les proportions relatives d'éther formé et de carbure (amylène ou hydrure d'amylène) non combiné. Dans les conditions de mes expériences, le carbure non combiné représentait environ le cinquième du carbure primitif. La proportion en était à peu près la même avec les trois hydracides : similitude de résultats qui m'a surpris, car j'avais cru *a priori* que l'acide chlorhydrique se combinerait plus lentement que les deux autres. Ce genre d'analyse est assez grossier; mais, par une circonstance curieuse, le calcul montre que les erreurs qui peuvent en résulter, pour la réaction rapportée aux hydracides gazeux, sont peu considérables, attendu que la séparation de l'hydracide de sa liqueur saturée, pour s'unir au carbure, dégage très-peu de chaleur.

3. Donnons les chiffres que j'ai obtenus par le calcul, comme représentant la différence entre les chaleurs dégagées par l'hydracide gazeux s'unissant tour à tour avec le carbure, pour former un éther, et avec l'eau, pour former une solution saturée :

$C^{10}H^{10}$ liquide	+ III	(densité 1,98)	+ 1,7
$C^{10}H^{10}$	»	+ HBr	(" 1,79).....	+ 0,8
$C^{10}H^{10}$	»	+ HCl	(" 1,20).....	+ 0,95

Une erreur d'un cinquième sur la proportion d'éther formé ferait varier ces nombres du tiers environ, soit $\pm 0,3$ à $\pm 0,5$; erreur probable dont la valeur absolue ne s'accroît pas lorsqu'on rapporte les réactions aux gaz.

7. Dans l'état liquide de ces éthers, pris à la température ordinaire, les valeurs observées sont, en tout cas, moitié plus faibles que la chaleur de formation du chlorhydrate d'ammoniaque solide (+ 42,5), du bromhydrate (+ 45,6), de l'iodhydrate (+ 44,2), toujours au moyen de l'hydracide et de l'ammoniaque gazeuse.

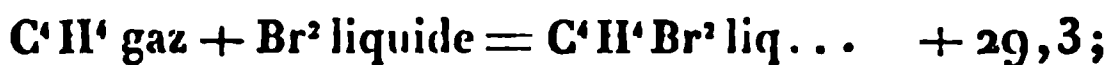
Au contraire, les chaleurs de formation des éthers à hydracides sont comparables à la chaleur de formation du cyanhydrate d'ammoniaque solide (+ 20,5) et à celle du sulfhydrate (+ 23,0). C'est un nouveau rapprochement entre les éthers et les sels des hydracides faibles.

8. J'ai encore étudié la réaction du brome sur l'éthylène, comme fournissant l'exemple le plus net de la combinaison d'un carbure avec un corps halogène, sans réaction secondaire notable.

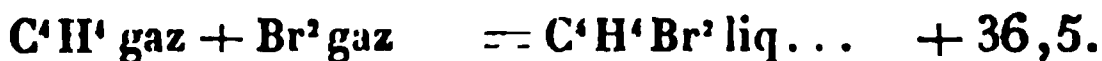
Bromure d'éthylène. — Je prends une fiole de 500 à 600 centimètres cubes; j'y place une ampoule scellée, renfermant un poids connu de brome pur, tel que 2^{gr},864, poids moindre que celui qui pourrait saturer ce volume d'éthylène.

Je remplis la fiole d'éthylène pur, par déplacement; je la place dans un calorimètre plein d'eau. Je brise alors l'ampoule, en agitant la fiole : il se forme aussitôt du bromure d'éthylène, avec absorption du gaz. On débouche de temps en temps la fiole, pour empêcher le vide de s'y produire. On lit en même temps le thermomètre. Au bout de dix minutes, le brome a entièrement disparu et l'atmosphère de la fiole est décolorée.

J'ai trouvé ainsi :



d'où



La moitié de ce chiffre, + 18,2, ne s'écarte guère de la

Soit à des composés étherés, que l'eau et les alcalis résolvent peu à peu à froid et surtout à 100 degrés en acide sulfurique hydraté (ou en sulfates) et en hydrates des carbures primitifs (alcools).

Examinons ces deux cas séparément.

3. J'ai opéré avec une dissolution d'acide sulfurique anhydre dans l'acide monohydraté, dissolution préparée exprès en condensant le produit de la distillation de l'acide de Nordhausen dans l'acide hydraté pur, obtenu par distillation. Le liquide répondait à la composition suivante :



1 gramme de ce liquide, mêlé avec 80 parties d'eau à 17 degrés, a dégagé $+ 220^{\text{cal}},3$ ⁽¹⁾.

L'acide hydraté que j'ai aussi employé renfermait 98 pour 100 d'acide réel, SO^4H . 1 gramme de ce liquide mêlé avec 70 parties d'eau, à 17 degrés, a dégagé $+ 166^{\text{cal}},8$.

Ce dernier chiffre a été trouvé identique avec un acide récemment distillé et bouilli depuis vingt-quatre heures, et avec le même acide conservé pendant un mois : ce qui prouve que *la constitution de l'acide monohydraté ne change pas avec le temps*. Cette vérification était utile dans des expériences qui ont duré cinq semaines.

4. J'ai fait agir l'acide sulfurique fumant, tel que je viens de le définir, sur trois carbures d'hydrogène, la benzine, le toluène et l'éthylène.

5. *Benzine*. — Définissons d'abord la réaction chimique. La benzine pure et l'acide sulfurique monohydraté n'exercent aucune réaction appréciable, au moins dans la courte durée d'une expérience calorimétrique. La benzine, au contraire, se dissout aisément et à froid dans

⁽¹⁾ 1 calorie porte de zéro à 1 degré 1 gramme d'eau ; 1 Calorie produit le même effet sur 1 kilogramme d'eau.

employé contenait 1,100, soit $0,555 \times 2$ d'acide anhydre avant l'expérience, c'est-à-dire un léger excès par rapport aux proportions convenables pour changer toute la benzine en acide benzosulfurique.

La concordance approximative de ces trois chiffres, celle des deux premiers principalement, permet de compter sur les résultats calorimétriques.

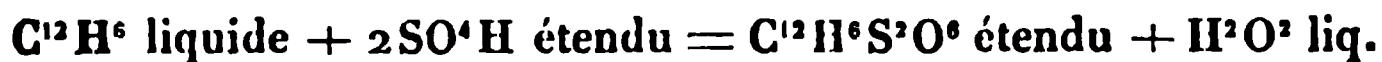
7. Voici comment je calcule ces derniers : d'après le principe qu'un même système initial étant transformé de deux manières distinctes, la différence entre les quantités de chaleur développées représente la chaleur qui se dégagerait si l'on passait d'un état final à l'autre.

Le poids d'acide fumant employé, dissous dans 500 grammes d'eau, aurait dégagé Q . En agissant d'abord sur la benzine, il a dégagé Q_1 ; et les produits mêlés avec 500 grammes d'eau, Q_2 .

Cette dissolution finale diffère de la précédente, parce qu'une portion de l'acide sulfurique étendu a été remplacée par de l'acide benzosulfurique étendu; d'où il suit que la transformation de ce dernier composé en benzine et acide sulfurique étendu dégagerait :

$$x = Q - (Q_1 + Q_2).$$

En rapportant cette quantité à l'équivalent de la benzine, soit 78 grammes, je trouve la chaleur absorbée par la réaction suivante :



La moyenne des expériences donne : — $2^{Cal},6$.

Un autre essai, dans lequel l'acide fumant pesait $12^{gr},2855$ et la benzine $2^{gr},65$ (ce qui représente un excès de benzine), a fourni une quantité de chaleur qui, rapportée au poids de l'acide disparu, aurait donné pour

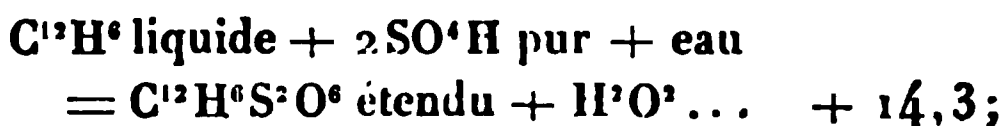
$$2SO^4H \text{ étendu} : - 2^{Cal},65;$$

les poids relatifs de benzosulfuride et d'acide benzo-

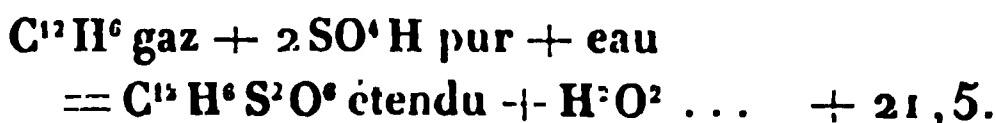
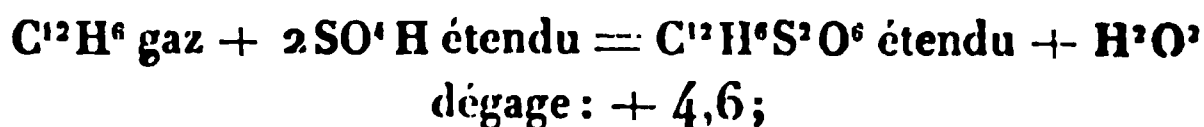
sulfurique formés étant entre eux comme 3 est à 7, ou à peu près. Ce dernier chiffre, comparé au précédent, paraît indiquer que la formation du benzinossulfuride solide dégagerait à peu près la même quantité de chaleur que celle de l'acide benzinossulfurique dissous; mais je n'y insiste pas, parce qu'il résulte de déterminations diverses, combinées entre elles par voie d'addition et de soustraction.

J'insiste au contraire sur cette circonstance que *la formation de l'acide benzinossulfurique avec l'acide sulfurique étendu et la benzine absorberait de la chaleur*: aussi n'a-t-elle pas lieu directement. C'est pourquoi elle exige le concours d'une énergie supplémentaire, laquelle dérive de l'acide sulfurique anhydre et de l'eau.

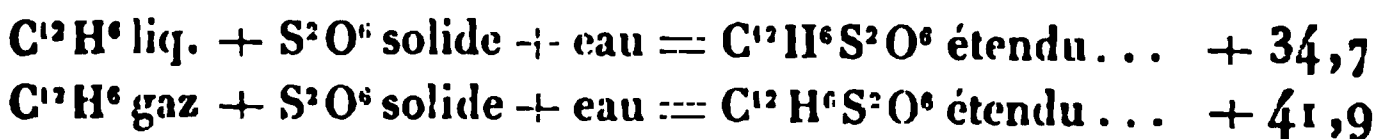
On a encore



et d'après la chaleur de vaporisation de la benzine (7,2) donnée par M. Regnault, jointe à mes propres expériences:



On a enfin :



Le dernier nombre est voisin de la chaleur produite par la réaction suivante :



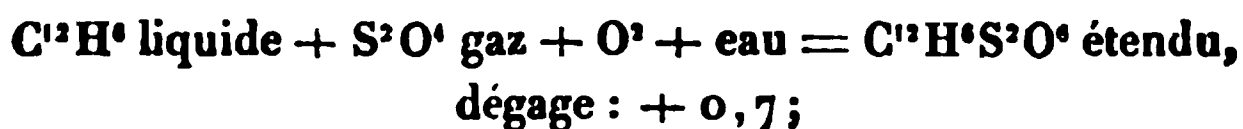
On pourrait en conclure que l'acide benzinossulfurique est comparable à l'acide sulfureux, c'est-à-dire formé par oxydation; si l'opinion contraire, d'après laquelle la

benzine joue, vis-à-vis de l'acide sulfurique anhydre, un rôle analogue à l'eau qui le change en acide sulfurique ordinaire, n'était appuyée presque au même degré par les chiffres suivants :



La perte d'énergie dans les trois phénomènes ne diffère pas beaucoup.

On tire encore de là :



valeur qui tend aussi à montrer que l'acide benzinossulfurique n'est pas un vrai dérivé sulfureux, puisqu'il renferme de l'oxygène surajouté.

Ces expressions mêmes, *dérivés sulfuriques* ou *sulfureux*, ne sauraient avoir le sens formel que semblent leur attribuer les formules dites *rationnelles* : car les composants d'une combinaison ne pourraient y être supposés persister que si le système total conservait non-seulement son poids, mais aussi ses arrangements relatifs et surtout son énergie, c'est-à-dire s'il était formé sans dégagement ni absorption de chaleur.

8. Quant à l'acide benzinossulfurique séparé de l'eau, il n'est pas suffisamment connu pour devenir l'objet d'expériences thermiques.

J'avais pensé pouvoir tourner la difficulté en me bornant à sa dissolution dans l'acide sulfurique. Mais la formation de cette dissolution au moyen de la benzine dégage des quantités qui varient beaucoup avec les proportions relatives. En effet j'ai trouvé :

C^{12}H^6 dissous dans l'acide fumant, qui ne renfermait plus après la réaction qu'un léger excès d'acide anhydre, a déposé. + 22,9 et + 22,6

ce qui fait pour $\text{C}^{12}\text{H}^6 \text{ gaz} + 30,0.$

Dans un autre essai, exécuté en ajoutant la benzine par fractions successives, j'ai trouvé :

1 ^{re} portion de $C^{12}H^6$ + une proportion d'acide quadruple de la précédente.....	+ 26,6
2 ^e portion de $C^{12}H^6$ ajoutée dans la liqueur.	+ 25,2
3 ^e portion de $C^{12}H^6$	+ 24,2
4 ^e portion de $C^{12}H^6$	+ 18,7
Moyenne.....	+ 21,2

Le poids du benzinossulfuride formé dans la dernière expérience a été trouvé égal à 5 pour 100 du poids de la benzine; ce qui fait $\frac{1}{20}$ à peu près de la benzine dissoute sous cette forme.

En employant un excès notable de benzine (ce qui a donné naissance à un tiers environ de benzinossulfuride), la chaleur calculée d'après le poids total de SO^3 neutralisé a été trouvée égale à + 18,3.

9. *Formation des benzinossulfates.* — Elle fournit des termes de comparaison plus précis pour les réactions.

1^o *Chaleur de neutralisation.* — Je dissous au sein du calorimètre un poids connu de benzinossulfate de baryte pur et analysé, dans 40 fois son poids d'eau; j'en précipite la baryte par un excès d'acide sulfurique étendu ($1^{eq} = 2^{lit}$) et je ramène la liqueur à la neutralité, à l'aide d'un poids équivalent de soude étendue. Je déduis de là :

$C^{12}H^6S^2O^6$ dissous dans 550 H^2O^2 + Ba O ($1^{eq} = 6^{lit}$), dégage à 13°. + 13,^C
 $C^{12}H^6S^2O^3$ dissous dans 550 H^2O^2 + Na O ($1^{eq} = 2^{lit}$), dégage à 13°. + 13,

Ce sont les mêmes nombres sensiblement que pour les acides chlorhydrique, azotique, acétique, etc.

2^o D'autre part, la *dissolution* des sels de soude et de baryte :

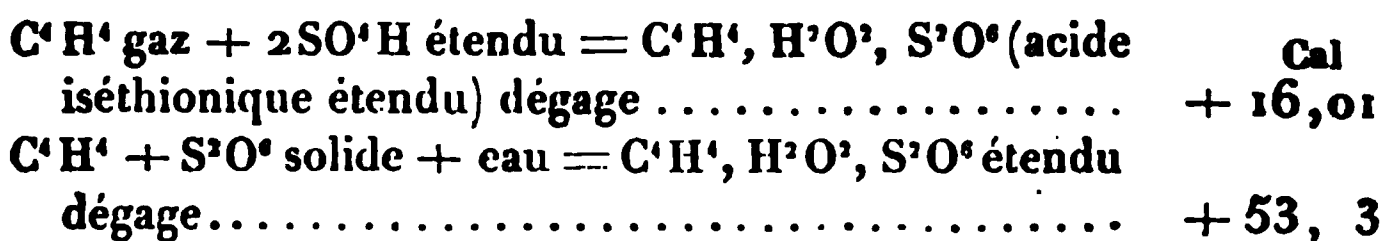
$C^{12}H^3NaS^2O^6$ anhydre + 50 fois son poids d'eau, à 14° :	— 0,82 ^{Cal}	}
$C^{12}H^3NaS^2O^6$, 4 HO	— 3,42	
$C^{12}H^3BaS^2O^6$ anhydre	+ 1,315	}
$C^{12}H^3BaS^2O^6$, 3 HO	à 13° : — 1,32	

sulfurique fumant et placé dans le calorimètre: l'accroissement de poids du tube a fourni le poids de l'éthylène combiné. Cette combinaison a lieu avec un premier dégagement de chaleur égal, pour



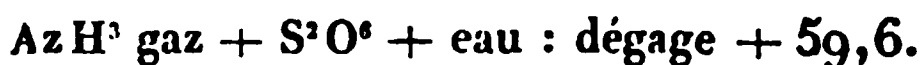
mais il se forme ainsi un ou plusieurs acides conjugués, dissous dans un excès de réactif.

Pour tout ramener à un état final défini, j'ai ensuite brisé le tube dans le calorimètre et mesuré la chaleur produite, laquelle répond, comme on sait, à la formation de l'acide iséthionique. Tout compte fait, j'ai trouvé :



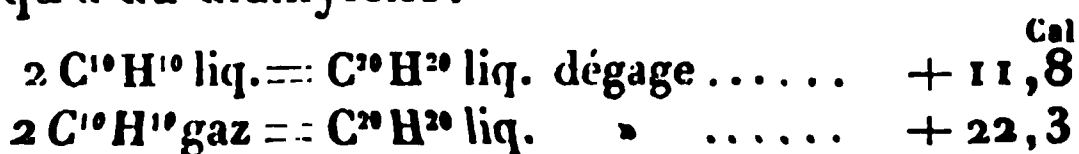
Ces chiffres sont supérieurs de $+ 11,4$ à ceux de la benzine gazeuse ($+ 4,6$ et $41,9$); mais ils comprennent en plus la fixation de H^2O^2 .

Ils sont, au contraire, moindres que la chaleur dégagée lors de la formation du sulfate acide d'ammoniaque dissous, par l'union de

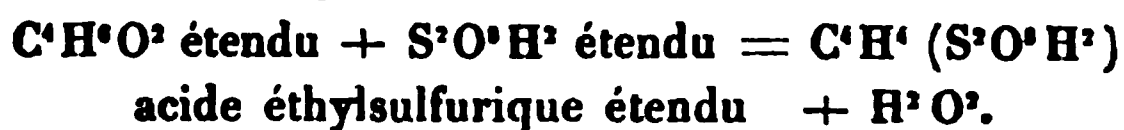


Je montrerai plus loin comment ces chiffres servent à trouver la chaleur dégagée par l'éthylène changé en alcool et éther ordinaire.

12. *Amylène*. — J'ai encore mesuré la chaleur dégagée lorsque l'amyène est polymérisé sous l'influence de l'acide sulfurique monohydraté. En opérant avec 14 parties d'acide pour 1 partie de carbure, à 13 degrés, dans un vase entouré d'eau, la transformation s'opère bien, sans produits secondaires sensibles, et elle ne donne guère naissance qu'à du diamylène:

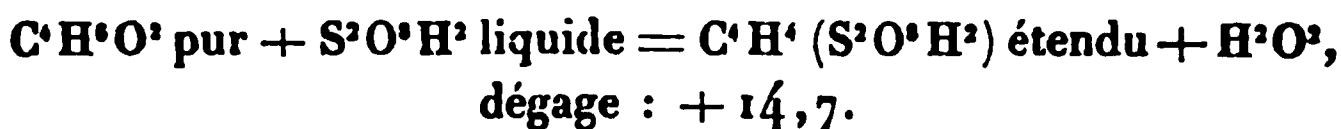


Cette chaleur absorbée répond à la réaction suivante :



Dans un second essai, j'ai obtenu — 4,48;
la moyenne est — 4^{Cal},7.

Observons ici que ce nombre ne diffère pas beaucoup de la chaleur absorbée (— 2,6), dans la formation de l'acide benzosulfurique dissous, par la benzine pure et l'acide sulfurique étendu. Au contraire, la réaction théorique



4. La réaction réelle des deux composants concentrés ne donne pas lieu uniquement à de l'acide éthylsulfurique, mais aussi à de l'eau, comme ces formules le rappellent, et par suite à une portion d'acide et d'alcool non combinés, le tout demeurant mélangé. Il résulte de là que la quantité de chaleur dégagée par la réaction directe de l'acide sulfurique et de l'alcool concentrés varie suivant les proportions relatives.

Dans l'expérience ci-dessus, où les rapports initiaux étaient très-voisins des équivalents, la chaleur dégagée par la réaction des corps concentrés a été trouvée égale à + 7,7 par $\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^2$, soit un peu plus de la moitié de la quantité de chaleur donnée par le calcul pour la formation de l'acide étendu. On voit par là que la formation de l'acide éthylsulfurique, au moyen de l'acide sulfurique concentré et de l'alcool pur, dégage de la chaleur; tandis que la formation du même acide étendu avec les corps dissous en absorbe.

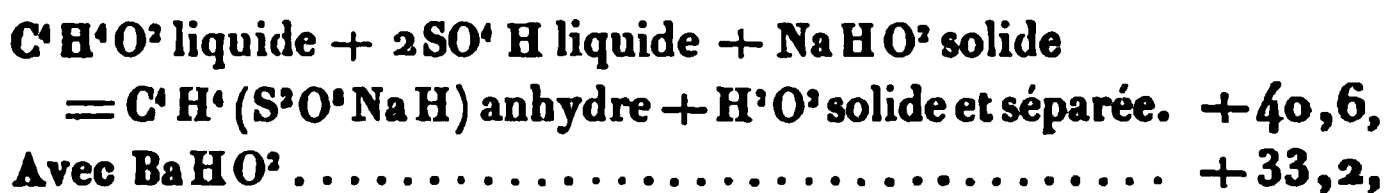
La réaction change donc de signe, suivant la proportion d'eau : fait général dans la formation des éthers, comme je le montrerai plus loin.

5. En suivant la marche qui vient d'être décrite pour

2° *Dissolution à 13 degrés dans 50 parties d'eau.*

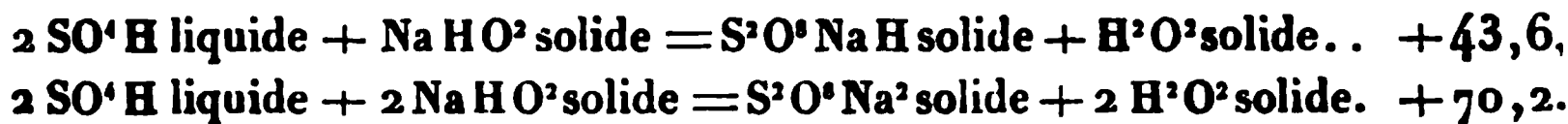
Éthylsulfate de soude cristallisé: $C^4H^4(S^2O^4NaH)$, H^2O^2 absorbe.	— 3,14	}
Le même sel anhydre (séché dans le vide froid)	— 1,02	
Éthylsulfate de baryte cristallisé: $C^4H^4(S^2O^4BaH)$, H^2O^2	— 2,13	}
Le même sel anhydre (vide froid)	+ 0,35	

3° D'où je tire la *chaleur de formation des éthylsulfates solides* :



si H^2O^2 était liquide, on aurait + 39,2 et + 31,8; ces chiffres sont à peu de chose près égaux à la chaleur de formation des benzosulfates correspondants (p. 305).

Le premier nombre est aussi voisin du nombre relatif au bisulfate de soude, mais fort inférieur à celui qui concerne le sulfate neutre :



J'ai cru devoir m'étendre sur les procédés employés pour étudier la réaction de l'acide sulfurique et de l'alcool ordinaire; je serai plus bref avec les autres alcools, la marche des expériences et des calculs étant exactement la même.

7. Le tableau que voici donne la quantité de chaleur dégagée à 13 degrés par les transformations suivantes :

- (I) Alcool $C^{2n}H^{2p}O^{2q}$ étendu + $S^2O^4H^2$ étendu
 $= C^{2n}H^{2p-2}O^{2q-2}(S^2O^4H^2)$ étendu + H^2O^2 liquide.
- (II) Dissolution de l'alcool $C^{2n}H^{2p}O^{2q}$ dans 100 à 120 fois son poids d'eau.
- (III) Alcool $C^{2n}H^{2p}O^{2q}$ pur + $S^2O^4H^2$ liquide et pur + eau
 $= C^{2n}H^{2p-2}O^{2q-2}(S^2O^4H^2)$ étendu + H^2O^2 liquide.

La chaleur de formation de l'acide iséthionique, d'après cette équation, est donc à peu près la même que celle de l'acide éthylsulfurique ($-4,7$ pour l'acide et l'alcool étendus; et $+14,7$ pour les mêmes corps purs).

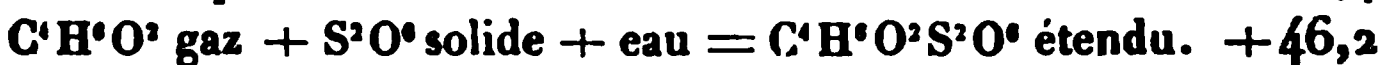
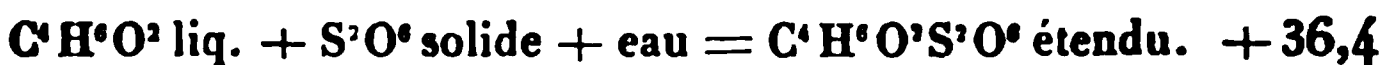
La perte d'énergie est pareille dans la formation des deux ordres de dérivés sulfuriques isomères, qu'ils résistent à l'action de l'eau ou qu'ils en soient dédoublés.

On voit encore que la transformation de l'acide éthylsulfurique en acide iséthionique isomère dégagerait,

pour un équivalent des acides étendus : $+1,3$,

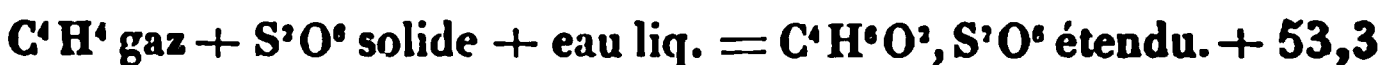
c'est-à-dire une très-petite quantité de chaleur : remarque qui se retrouve dans la formation de la plupart des corps isomères, dont la fonction est la même.

On a aussi (la chaleur de vaporisation de $C^4H^6O^2$ étant $9,8$ d'après M. Regnault):



chiffres semblables à ceux de la benzine ($+34,7$ et $+41,9$).

Le dernier s'écarte au contraire de la formation de l'acide iséthionique avec l'éthylène (laquelle comprend en plus la fixation de H^2O^2):



On peut enfin déduire de là la chaleur de formation de l'alcool par l'eau et l'éthylène, comme je le dirai bientôt.

QUATRIÈME MÉMOIRE.

ACTION DE L'ACIDE AZOTIQUE SUR LES CARBURES D'HYDROGÈNE ET SUR LES ALCOOLS;

PAR M. BERTHELOT.

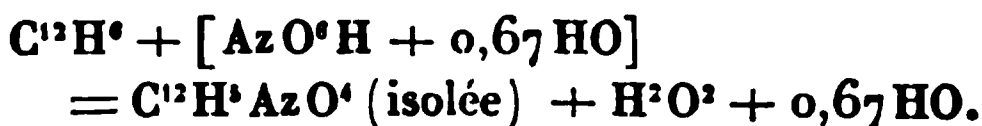
La réaction de l'acide azotique sur les composés organiques, ainsi que la réaction de l'acide sulfurique, donne

le même jour, en répétant chaque essai deux fois. J'ai ainsi obtenu six couples de résultats, dont l'ensemble a permis de tracer la courbe des chaleurs d'hydratation de l'acide, pendant un intervalle qui comprenait l'hydratation correspondant à la nitrobenzine. La chaleur q , correspondant à la proportion d'eau formée en même temps que $C^{12}H^5AzO^4$, peut être ainsi calculée.

Enfin, j'ai choisi celui de ces mélanges qui se rapprochait le plus des données finales de l'expérience relative à la formation de la nitrobenzine. J'y ai dissous de la nitrobenzine pure, dans les mêmes proportions relatives : la chaleur de dissolution obtenue est très-petite. Je l'ai rapportée par le calcul aux données mêmes de l'expérience relative à la formation de la nitrobenzine ; ce qui a fourni une valeur q_1 pour le poids $C^{12}H^5AzO^4$. En définitive, le nombre

$$Q - q - q_1$$

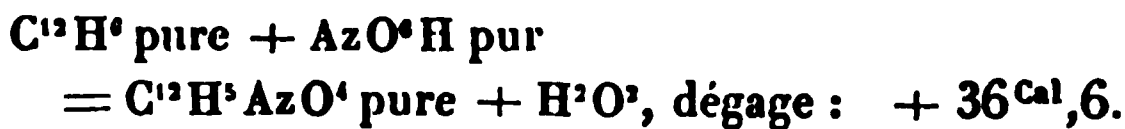
représente la chaleur dégagée dans la réaction suivante :



J'ai trouvé, dans les deux expériences citées,
+ 35, et + 35,2, en moyenne : + 35,10.

Pour rapporter ce nombre à l'acide monohydraté vrai, AzO^4H , il convient d'y ajouter la chaleur dégagée dans la réaction de 0,67HO sur ce dernier acide, soit + 1,5 d'après mes expériences (ce Recueil, 5^e série, t. IV, p. 448).

On a donc, en définitive :



2. *Binitrobenzine*, $C^{12}H^4(AzO^4)^2$. — J'ai préparé ce corps en dissolvant un poids connu de nitrobenzine dans l'acide nitrosulfurique. L'appareil était le même et l'expé-

essais. J'ai mesuré chaque fois la chaleur dégagée, et j'ai construit les courbes des chaleurs d'hydratation de ces divers systèmes de mélanges.

J'ai obtenu ainsi les éléments nécessaires pour calculer par interpolation la quantité q , dans tous les cas compris dans les limites de mes expériences.

Cette marche est un peu pénible; elle m'a paru la plus convenable pour le but que je me proposais, c'est-à-dire pour l'étude d'une série de formations analogues. Cependant, si l'on n'avait à faire qu'une expérience de ce genre, il serait préférable de mesurer la chaleur dégagée seulement dans trois circonstances, savoir : le mélange des deux acides dans les proportions initiales; le mélange des deux acides dans les proportions finales, qui subsistent après l'expérience réalisée; enfin l'addition de l'eau (dans la proportion même que fournit cette expérience) au mélange qui répond aux proportions finales des deux acides.

Enfin la quantité q_1 a été mesurée directement, en dissolvant un poids connu de binitrobenzine cristallisée, dans un mélange des deux acides et d'eau identique avec celui qui répond à l'état final de la liqueur, au sein de laquelle la binitrobenzine prend naissance. Cette quantité est négative, comme il arrive en général pour la dissolution des corps solides; je l'ai trouvée égale à $-2,69$ pour $C^{12}H^4(AzO^3)^2$.

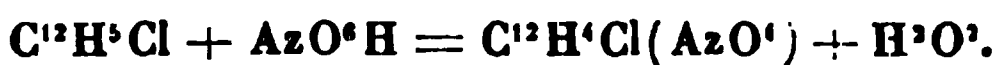
On obtient ainsi la quantité

$$Q - q - q_1.$$

Mais cette quantité se rapporte à la formation de la binitrobenzine au moyen de l'acide nitrosulfurique des expériences. Pour rapporter la réaction à l'acide azotique pur, il convient de tenir compte de la chaleur dégagée par la réaction préalable des deux acides, et de la chaleur dégagée par l'union de AzO^6H avec $0,67HO$. Je trouve

Cette remarque montre que la formation de la nitrobenzine et des corps analogues peut être assimilée à une oxydation. Au contraire, la formation de l'éther azotique et de la nitroglycérine, dégageant beaucoup moins de chaleur, représente une simple substitution des éléments de l'acide aux éléments de l'eau.

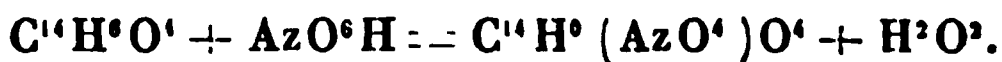
III. *Benzine chloronitrée,*



J'ai trouvé que cette réaction dégage + 36,40.

On sait qu'elle donne lieu à plusieurs corps isomères : j'en ai déterminé la chaleur de dissolution sur le mélange même formé dans la réaction. Je supprime les détails des expériences, détails qui sont semblables aux précédents.

IV. *Acide nitrobenzoïque,*



Cette réaction dégage encore + 36,4. Ce chiffre se retrouve donc à peu près constant dans la nitrification de la benzine et de ses dérivés immédiats.

Le toluène, le xylène, le phénol, le phénol mononitré ont fourni des chiffres plus élevés, mais que je ne crois pas devoir donner ici, craignant de n'avoir pu éviter une oxydation partielle du composé organique.

V. *Éther azotique.* — J'ai effectué la formation de cet éther directement dans mon calorimètre, au moyen de l'alcool absolu et de l'acide pesant 1,50, sans addition d'aucun autre corps. Le rendement est à peu près théorique. L'expérience, je le répète, peut être exécutée directement ; mais elle est fort délicate.

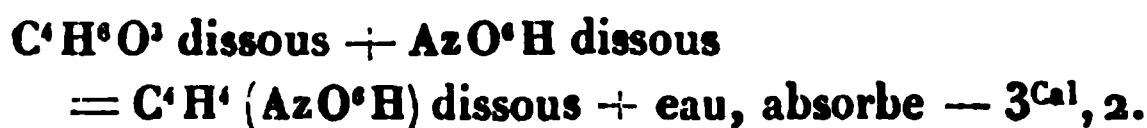
Elle s'effectue dans l'appareil décrit précédemment (p. 317), en instillant l'alcool absolu, par gouttelettes excessivement fines, dans l'acide azotique pur et exempt de composé nitreux. En faisant chaque addition, on agite

dégage $+ 6^{\text{Cal}}, 2$; les corps étant supposés purs, séparés les uns des autres, et à la température ordinaire.

J'ai encore mesuré la chaleur de dissolution de l'éther azotique dans l'eau,

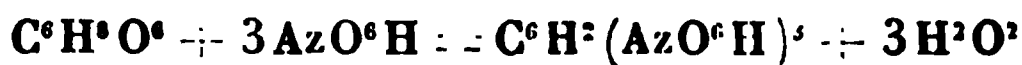


d'où je tire



Il y a donc inversion thermique du phénomène avec la dilution, précisément comme pour les acides éthylsulfuriques et congénères (*voir* p. 310 et 313).

VI. *Nitroglycérine*. — J'ai préparé la nitroglycérine dans mon calorimètre, au moyen de l'acide nitrosulfurique et dans des conditions analogues à celles décrites récemment par M. Champion, conditions dans lesquelles le rendement s'élève aux $\frac{4}{5}$ de la valeur théorique, les oxydations secondaires étant évitées. J'ai opéré sur 1,201 et sur 1,934 de glycérine. Celle-ci était contenue dans une petite capsule, pesée exactement et versée goutte à goutte au centre du mélange nitrosulfurique. Quand on jugeait suffisante la proportion de glycérine versée, on pesait de nouveau la capsule; la différence des pesées indiquait le poids de la glycérine introduite. Tous calculs faits, j'ai trouvé que la réaction normale



dégage $+ 14,7$; soit $+ 4,9$ par équivalent d'acide entré en combinaison.

Ce chiffre, un peu plus faible que celui de l'éther azotique, montre que l'acide et la glycérine ont conservé presque toute leur énergie réciproque dans la combi-

Ces chiffres l'emportent sur ceux de la nitroglycérine : ce qui explique la stabilité relative plus grande de la poudre-coton.

IX. *Amidon azotique (xyloïdine)*. — J'ai préparé ce corps avec l'acide azotique pesant 1,50. La réaction



dégage + 12^{Cal},4, l'amidon azotique étant isolé sous forme solide.

C'est à peu près la même valeur que pour la poudre-coton par chaque équivalent d'acide fixé. On remarquera que cette valeur est plus forte que pour l'éther azotique et la nitroglycérine, sans cependant atteindre la chaleur dégagée dans la formation de la nitrobenzine : la poudre-coton et la xyloïdine se comportent comme des substances intermédiaires ; aussi résistent-elles bien mieux aux alcalis que les éthers azotiques.

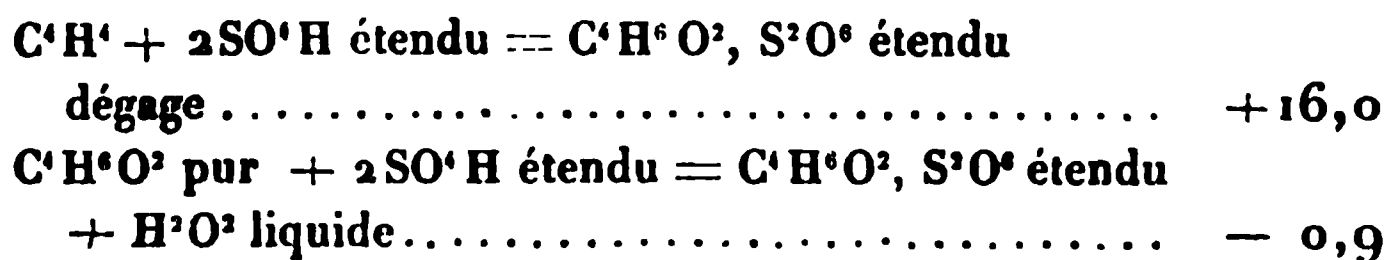
CINQUIÈME MÉMOIRE.

RECHERCHES THERMIQUES SUR LA FORMATION DES ALCOOLS ET SUR L'ÉTHÉRIFICATION;

Par M. BERTHELOT.

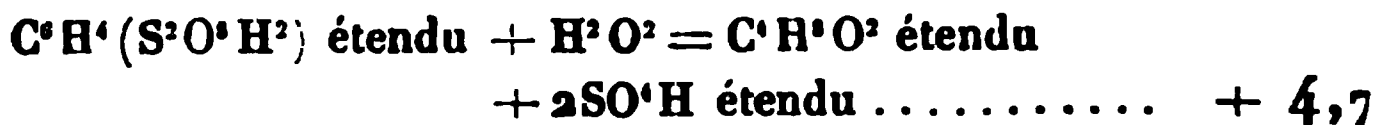
I. — *Alcool ordinaire.*

1. La chaleur dégagée par l'union de l'éthylène et de l'eau, donnant naissance à l'alcool, se déduit de la formation de l'acide iséthionique au moyen de l'éthylène (ce volume, p. 306) et de l'alcool (p. 315). J'ai trouvé :



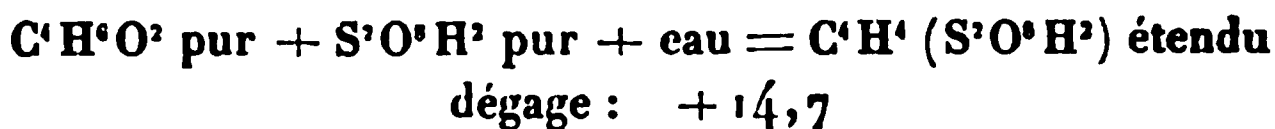
chaleur de dissolution d'un tel acide devant être moindre que celle de l'acide sulfurique pur.

La seconde phase de la synthèse de l'alcool dégage



On voit donc que la synthèse de l'alcool étendu, à partir de l'éthylène et de l'eau, s'effectue, en définitive, par une suite de réactions exothermiques; elle dégage $14,7 + 4,7 = + 19^{\text{cal}},4$; chiffre dont il convient de retrancher $+ 2,5$, pour revenir à l'alcool pur: ce qui donne en définitive $+ 16,9$.

5. Examinons les réactions inverses. La formation de l'acide éthylsulfurique étendu, au moyen de l'alcool,



Celle de l'acide éthylsulfurique concentré doit dégager en moins la chaleur de dilution de cet acide, valeur inconnue, mais que l'on ne saurait estimer supérieure à 7 ou 8, d'après les analogies. En fait, la réaction des composants, dans la proportion équivalente, $\text{S}^2\text{O}^6\text{H}^2 + \text{C}^2\text{H}^6\text{O}^2$, a dégagé $+ 7^{\text{cal}},7$. Mais ce nombre correspond seulement aux $\frac{52}{100}$ de 1 équivalent d'alcool ($\text{C}^2\text{H}^6\text{O}^2 = 46^{\text{gr}}$), proportion combinée dans les conditions de mon expérience: tandis que la moitié environ de l'alcool et la moitié de l'acide sulfurique étaient demeurés mélangés avec l'eau et l'acide éthylsulfurique formés.

La formation de l'acide éthylsulfurique concentré au moyen de l'alcool doit donc être regardée comme exothermique.

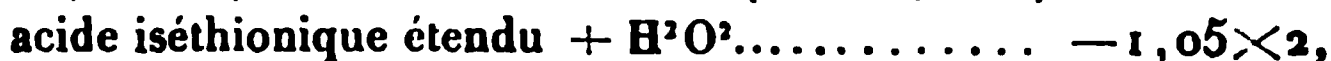
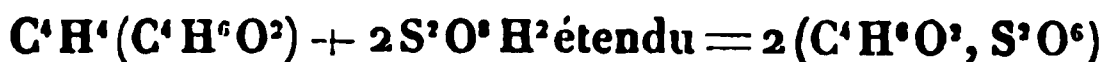
6. Mais cette réaction ne s'accomplit pas en totalité, comme on vient de le rappeler; ce qui s'y oppose, c'est que l'eau formée décompose en sens inverse l'acide éthylsulfurique, avec régénération d'alcool et d'acide sulfu-

une énergie étrangère, empruntée à l'acte de l'échauffement. J'ajouterai que la réaction inverse est accompagnée, comme la plupart des actions pyrogénées, par ces phénomènes de dissociation, dont nous devons la découverte capitale à M. H. Sainte-Claire Deville. En d'autres termes, il existe un intervalle de température pendant lequel l'éthylène s'unit avec l'acide sulfurique concentré; tandis que l'acide éthylsulfurique (même mêlé avec un excès de ce dernier) se dissocie en partie en éthylène et acide sulfurique.

8. Précisons davantage, en nous plaçant dans les conditions ordinaires de la préparation de l'éthylène. Ici l'on a affaire à un mélange d'alcool et d'acide sulfurique, c'est-à-dire que l'eau intervient : d'une part pour déterminer les équilibres qui répondent à l'opposition entre l'acide éthylsulfurique et l'acide sulfurique mêlé d'alcool; et d'autre part pour déterminer une autre série d'équilibres, où l'éther ordinaire entre en jeu.

II. — *Éther ordinaire* : $C^4H^4(C^4H^6O^2)$.

1. J'ai mesuré d'abord la chaleur dégagée dans la transformation de l'éther en acide iséthionique : d'où il est facile de passer à l'éthylène et à l'alcool. La marche de l'opération est la même qui a été décrite à plusieurs reprises, pour la benzine et l'alcool notamment (p. 300 et 307). La réaction immédiate de l'éther sur un excès d'acide sulfurique fumant a dégagé en moyenne + 30,0 pour $C^8H^{10}O^2 = + 74^{\text{gr}}$; mais cette quantité varie un peu suivant les proportions. Après dilution, et tous calculs faits :



valeur qui diffère à peine du double du chiffre — 0,9,

obtenu pour l'alcool, $C^4H^6O^2$. On a encore

$$\left\{ \begin{array}{l} C^4H^4(C^4H^6O^2) \text{ liquide} + 2S^2O^6H^2 \text{ pur} + \text{eau} \\ \quad = 2(C^4H^6O^2, S^2O^6) \text{ étendu} + H^2O^2 \text{ liquide} : + 15,8 \times 2 \\ C^4H^4(C^4H^6O^2) \text{ gaz } (^1) + 2S^2O^6H^2 \text{ pur} + \text{eau} \\ \quad = 2(C^4H^6O^2, S^2O^6) \text{ étendu} + H^2O^2 \text{ liquide} : + 19,2 \times 2 \\ C^4H^4(C^4H^6O^2) \text{ liquide} + 2S^2O^6 \text{ solide} + \text{eau} \\ \quad = 2(C^4H^6O^2, S^2O^6) \text{ étendu} + H^2O^2 \text{ liquide} : + 36,2 \times 2 \\ C^4H^4(C^4H^6O^2) \text{ gaz} + 2S^2O^6 \text{ solide} + \text{Eau} \\ \quad = 2(C^4H^6O^2, S^2O^6) \text{ étendu} + H^2O^2 \text{ liquide} : + 39,6 \times 2 \end{array} \right.$$

L'avant-dernière valeur s'écarte peu des chiffres analogues trouvés pour 1 molécule de benzine (+ 34,7) et d'alcool (+ 36,4).

2. On passe de ces chiffres à la formation de l'acide éthylsulfurique, en retranchant aux trois premiers le nombre $- 1^{Cal}, 3 \times 2$; ce qui donne

$$\begin{array}{ll} \text{Pour l'éther pur et l'acide sulfurique étendu} & \dots - 2,35 \times 2; \\ \text{L'éther pur et l'acide sulfurique concentré, puis} & \\ \text{l'eau, formant l'acide éthylsulfurique étendu,} & \\ \text{dégageraient} & \dots \dots \dots + 14,5. \end{array}$$

On sait d'ailleurs que l'éther pur se dissout dans l'acide sulfurique concentré, non sans dégager de la chaleur : puis la dissolution se transforme lentement en acide éthylsulfurique.

3. Enfin la transformation de l'éther dissous dans l'eau et de l'acide sulfurique étendu en acide éthylsulfurique étendu absorberait : $- 5,3 \times 2$; chiffre très-voisin du double de $- 4,7$ qui répond à l'alcool dissous. J'obtiens cette valeur pour l'éther, d'après sa chaleur de dissolution,

(¹) La vaporisation de $C^4H^4(C^4H^6O^2)$ absorbe $- 6,73$, d'après M. Regnault.

qui est plus grande que pour la molécule d'aucun liquide neutre connu (*voir* la méthode employée, p. 344) :

$\text{C}^4\text{H}^4 (\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^2)$ pur + 200 parties d'eau	
dégage à 13°	+ 5,94;
à 6°	+ 5,83;

valeurs comparables à la chaleur de dissolution des

Gaz carbonique	+ 5,6 pour C^2O^4
Gaz sulfureux	+ 7,7 pour S^2O^4
Gaz sulfhydrique	+ 4,7 pour H^2S^2 , etc.
Au contraire la dissolution du	
gaz étheré dégage	+ 12,6;
Celle du gaz alcool	+ 12,4.

4. *Formation de l'éther par l'alcool.* — Je trouve, par le calcul :

$2\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^2$ pur liquide	$= \text{C}^4\text{H}^4 (\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^2)$ liq.	+ H^2O^2 liq.	— 0,3
$2\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^6$ dissous	$= \text{C}^4\text{H}^4 (\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^2)$ diss.	+ H^2O^2 diss.	+ 0,5
$2\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^2$ gaz	$= \text{C}^4\text{H}^4 (\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^2)$ gaz	+ H^2O^2 gaz.	+ 3,0

Ainsi la métamorphose de l'alcool en éther donne lieu à un phénomène thermique négatif ou nul, à la température ordinaire.

A l'état gazeux, il y aurait, au contraire, un léger dégagement de chaleur, mais susceptible d'être renversé par le moindre changement dans les conditions. On s'explique par là la possibilité des équilibres divers qui président à la formation de l'éther, lors de la réaction entre l'alcool et l'acide sulfurique bihydraté, $\text{S}^2\text{O}^8\text{H}^2 + \text{H}^2\text{O}^2$, dans les conditions industrielles de cette préparation. J'ai donné ailleurs la théorie développée de ces équilibres, dans lesquels interviennent cinq composants (alcool, éther, eau, acides sulfurique et éthylsulfurique), et quatre réactions qui se limitent réciproquement (*Annales de Chimie et de Physique*, 4^e série, t. XVIII, p. 135). Cette théorie complète celle de l'éthérification.

■

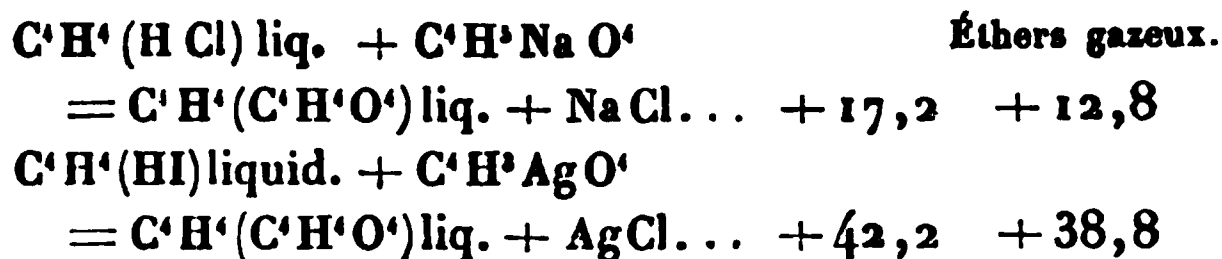
1

3

1

1

111



Toutes ces réactions sont donc exothermiques.

SEPTIÈME MÉMOIRE.

SUR LES ÉTHERS DES HYDRACIDES;

PAR M. BERTHELOT.

1. Je n'ai pas trouvé de procédé pour former ces éthers avec les alcools, dans des conditions accessibles aux mesures calorimétriques, cette formation étant bien plus lente avec les alcools qu'avec les carbures d'hydrogène. Mais on peut la calculer, si l'on admet pour la formation des éthers de l'éthylène les mêmes chiffres trouvés pour ceux de l'amylène : ce qui ne doit pas s'écarter beaucoup de la vérité, d'après les faits relatifs aux éthers sulfuriques, nitriques et oxaliques des divers alcools. On trouve ainsi :



c'est-à-dire des absorptions de chaleur; précisément comme pour l'éther acétique gazeux.

Les nombres demeurent à peu près les mêmes que ci-dessus, si l'on suppose l'alcool et l'eau liquides, l'hydracide et son éther étant gazeux.

Si l'hydracide seul était gazeux, il y aurait dégagement de chaleur, soit

Pour $\text{C}^1\text{H}^1\text{Cl}$: $+ 3,4$; et pour $\text{C}^1\text{H}^1\text{I}$: $+ 6,0$;

d'après les chaleurs latentes respectives $+ 6,45$ et $+ 7,5$, trouvées par M. Regnault.

étaient venues se joindre celles de Petersen ⁽¹⁾, A. Schmidt ⁽²⁾, H. de Brehm ⁽³⁾ et Ravitsch ⁽⁴⁾.

Je trouvai que, même avant l'apparition de ces travaux, O. Weber ⁽⁵⁾ et Billroth ⁽⁶⁾ avaient pris connaissance de mes recherches, dont quelques points avaient été soumis par eux à des épreuves expérimentales et qu'enfin Fischer ⁽⁷⁾, Zuelzer et Sonnenschein ⁽⁸⁾ s'étaient occupés d'obtenir le poison putride à l'état de pureté.

Si j'avais lu, au moment de leur publication, les recherches qui se reliaient et se rattachaient aux miennes, ou plutôt au résumé reproduit plus haut de mon étude sur l'infection putride ou septique, j'aurais eu bien des motifs pour donner au public le supplément des détails confiés à la *Bibliothek for Læger*, dans l'année 1856. En effet, dans les écrits précités, on regrette souvent que mon travail original soit inabordable à ceux qu'il intéresserait et inintelligible à cause de la langue danoise employée par moi. Quelques personnes ont eu connaissance d'un extrait publié par une main étrangère dans les *Annales* de Schmidt et, se figurant que cet extrait reproduisait mon travail au grand complet, ont regretté que j'eusse en-

(¹) C. PETERSEN, *Nouveaux documents sur l'action du venin putride du sang qui pourrit*. Diss. inaug. Dorpat, 1869. 49 expériences faites sur des chiens.

(²) A. SCHMIDT, *Recherches sur la sepsine*. Diss. inaug. Dorpat, 1869.

(³) H. DE BREHM, *Sur la mycose septique*. Diss. inaug. Dorpat, 1872.

(⁴) J. RAVITSCH, *Sur la question de l'infection putride et ses rapports avec l'anthrax malin* (charbon). Berlin, 1872.

(⁵) O. WEBER, *Etudes expérimentales sur la pyémie, la septicémie et la fièvre*. (*Deutsche Klinik*, 1864. Nos 48-51, 1865, 2-8).

(⁶) BILLROTH, *Observations et études sur la fièvre traumatique et les maladies accessoires provenant de blessures*. Langenbeck, *Archives chirurgicales*, VI, 1865, p. 372 et suiv.

(⁷) FISCHER, *Med. Centralblatt*, 1868, p. 661.

(⁸) ZUELZER et SONNENSCHN, dans la feuille hebdomadaire de *Clinique berlinoise*, 1869, n° 12.

Weidenbaum et Schmitz, déjà cités, trouvèrent, aussi bien que Raison, que le virus traité par l'acétate de plomb, puis par l'hydrogène sulfuré pour éliminer le plomb, ensuite par l'ébullition, l'évaporation et une nouvelle dissolution du résidu dans l'eau ne perdait pas son efficacité. Raison et Schmitz constatèrent que le virus conservait encore toute son action, après avoir été précipité par l'azotate d'oxyde de mercure débarrassé du mercure par l'hydrogène sulfuré, puis traité par évaporation, dessiccation et dissolution dans l'eau. Schmitz observa que le virus est presque complètement précipité par l'acide tannique, et complètement par le ferrocyanure de potassium. Bergmann, dans ses expériences sur le poison renfermé dans la levûre putride de bière, eut recours à un procédé encore bien plus compliqué : diffusion avec addition de soude, séparation du phosphate de magnésie, réduction au dixième par évaporation, dessiccation complète à l'aide de l'oxyde de plomb, pulvérisation, traitement par l'alcool à 70 degrés, filtrage au bout de dix-huit heures, élimination du plomb à l'aide d'un hydrosulfure, séparation de la leucine, etc., sans que le poison eût perdu son efficacité. Pour la question qui nous occupe, il est naturellement indifférent que l'on réussisse effectivement à obtenir, par des moyens chimiques, le virus putride à l'état de pureté ou non, que l'on constate qu'il se compose d'une matière déterminée ou de plusieurs matières différant les unes des autres par leurs effets chimiques, à la manière de l'opium, qui renferme plusieurs poisons distincts produisant des effets dissemblables ⁽¹⁾. Les nombreuses expé-

(¹) Je ne puis ici m'empêcher d'émettre l'opinion que les expériences faites jusqu'ici dans le but de déterminer la nature chimique du virus putride n'ont encore abouti à aucun résultat satisfaisant et que l'on s'est peut-être trop hâté de proclamer comme matière chimiquement pure la sepsine obtenue de la levûre putride de la bière, et de prétendre qu'elle (la sepsine) con-

sa valeur pratique, attendu qu'on pourrait toujours le trouver et avoir à combattre non-seulement les bactéries, mais encore leur produit éventuel, le poison putride.

XI. On concevra aisément que la majeure partie des médecins, chirurgiens ou hygiénistes aient accueilli avec faveur et même avec enthousiasme l'hypothèse de Pasteur et de F. Cohn imaginée dans le but d'expliquer la cause de la putréfaction, si l'on se rappelle les faits si importants et si intéressants qui récemment, et surtout depuis dix ans, prouvent, d'une manière bien plus nette que par le passé, l'influence extraordinaire sur l'étiologie de beaucoup de maladies, des organismes microscopiques répandus dans l'air ou dans l'eau. La partie bibliographique de cette question a déjà pris une extension telle que nous ne pouvons ici mentionner qu'en passant quelques-uns des plus éminents investigateurs, qui ont pris part à cette controverse. Les observations de Cohn, Klob, Thomé, Virchow, etc., tendent à l'assertion formelle qu'il faut chercher la cause du choléra dans la propagation et le développement d'une espèce spéciale d'organismes végétaux microscopiques, qui, répandus surtout dans les matières soit vomies, soit fécales, propage la maladie par contagion. Les communications faites par F. Cohn, Gugenbühl, Chauveau, etc., rendent vraisemblable que la variole a aussi pour cause une certaine espèce d'organismes microscopiques, qui semble se propager dans les tissus sous les pustules. La diphtérie serait pareillement déterminée et propagée par une plante microscopique; c'est à quoi donnent une grande vraisemblance les observations publiées par Hueter, Letzerich, etc. De son côté, Klob attribue la morve à des organismes microscopiques, comme le fait Davaine pour l'anthrax malin ou le charbon. Buhl, Waldeyer, Recklinghausen, Klebs, etc., trouvent des masses énormes de bactéries dans les intestins (*mycosis intestinalis*) et dans les tissus; ils rapportent à cette découverte

sans succomber, mais que des quantités plus grandes entraînent promptement la mort. Tiegel cultivait le *microsporon septicum* d'après le mode introduit par Pasteur, F. Cohn, etc., dans un liquide de culture renfermant du tartrate d'ammoniaque; il l'épurait par la filtration à travers des cylindres poreux d'argile, et il injectait tantôt les masses épurées du *microsporon septicum*, tantôt le liquide filtré. Le *microsporon septicum* provoque la fièvre indépendamment de toute inflammation locale; cette fièvre est produite par une matière chimique à laquelle le *microsporon septicum* donne naissance non-seulement dans les tissus organiques, mais encore dans les liquides de culture artificielle. Il croit que le poison produit par le développement vital du *microsporon septicum* est une substance identique avec la sepsine, qui, une fois absorbée par le corps animal en dose suffisante, donne naissance à une fièvre typique à un seul accès. Mais, si le *microsporon septicum* est lui-même introduit dans le corps d'un animal, il en résulte, par la production et la résorption continuelles de ce poison, une fièvre continue, intense, et se prolongeant jusqu'à l'agonie. Toutefois, en relisant les expériences de Tiegel, je n'y puis retrouver l'ensemble des symptômes qui caractérisent le poison putride, pas plus que dans les phénomènes provoqués par V. Brehm, en injectant des bactéries purifiées, provenant par culture artificielle de bactéries originellement produites par putréfaction. Tiegel a limité son attention à la courbe de la température, que, comme je l'ai déjà fait observer, ni moi, ni Weidenbaum, ni Schmitz, ni Petersenn, n'avons pu reconnaître comme le symptôme essentiel et pathognomonique de l'infection putride. Des expériences semblables d'injections de bactéries ou de champignons, faites par Semmer (¹), Block et

(¹) Semmer, dans *Virchows Archiv*, t. L, p. 158-160, n'obtint de résultat

daire et que l'on n'est pas autorisé à la regarder comme la cause première de la maladie. Bien que cette conclusion ne paraisse pas justifiée, si l'on admet qu'il existe plusieurs espèces de bactéries, les unes inoffensives, les autres pouvant donner naissance à des maladies, il importe à la théorie qu'on n'oublie pas le fait de l'existence de certaines bactéries dans le corps de personnes bien portantes.

Rangeons ici les indications fournies par Burdon Sanderson, d'après lesquelles, dans toutes les exsudations inflammatoires, ne tardent pas à se manifester des organismes microscopiques, alors même que ces exsudations sont provoquées par des agents qui n'apportent pas d'organismes microscopiques. Citons pareillement l'observation de Semmer, d'après laquelle, vingt-quatre heures après une injection de sepsine, on trouva dans le sang d'innombrables organismes de différentes espèces, dont l'inoculation fut efficace.

Une attention spéciale doit aussi se porter sur les observations de Ravitsch, d'après lesquelles les bactéries baculiformes, qui apparaissent lors de la putréfaction (*bacterium termo* de Cohn), injectées même en grande quantité, disparaissent du sang des animaux vivants et y périssent ⁽¹⁾,

(¹) Comme réponse à la question pourquoi et où peuvent disparaître les bactéries ordinaires de la putréfaction (*bacterium termo*), introduites dans la circulation du sang, chez des animaux vivants, on pourrait vraisemblablement utiliser l'intéressante Communication de Birch-Hirschfeld, d'après laquelle des micrococci, introduits dans la circulation à l'aide de l'injection, après avoir pénétré, pour la plupart, dans les globules du sang, furent trouvés entassés dans les glandes lymphatiques et dans la rate. Les bactéries baculiformes ordinaires de la putréfaction périssent réellement dans l'organisme vivant : c'est ce que prouvent non-seulement leur innocuité, après l'heureuse disparition du paroxysme aigu de l'intoxication putride, mais encore les importantes observations d'Eberth, d'après lesquelles l'inoculation des tissus (par exemple de la cornée) d'animaux vivants avec les bactéries baculiformes (*bacterium termo*), qui se produisent lors de la putréfaction, resta inefficace, tandis que l'inoculation avec les micrococques, rangés par couches dans les tissus, durant une pyémie, amena un état

albumineuses, mais analogues plutôt aux alcaloïdes végétaux. Il est vraisemblablement composé de plusieurs matières vénéneuses, non volatil, non destructible par la cuisson, soluble dans l'eau. Précipité de sa solution par l'alcool et par d'autres matières, il peut être transféré dans d'autres combinaisons à la suite de la destruction du précipité. Il provoque, quand il pénètre dans le sang, un ensemble déterminé de symptômes, que l'on peut désigner sous le nom d'*infection putride* ou mieux d'*intoxication putride*. Ce poison est produit peut-être par le développement vital des bactéries et vraisemblablement par de petites bactéries baculiformes, connues sous le nom de *bacterium termo* de Cohn, et paraît avoir de l'analogie avec l'ergotine. Les nouvelles recherches de Bergmann prouvent, ce semble, que le poison putride est un produit de la sécrétion de ces bactéries. Auparavant on avait pu le considérer comme le produit de la décomposition des corps albumineux ou de leurs plus proches dérivés, gélatine, peptone, etc., dérivant de ceux-ci à peu près comme l'alcool provient du sucre par le concours de la levûre.

Les bactéries qui peuvent se rencontrer tout au moins dans la cavité buccale et dans les intestins de l'homme et des animaux bien portants et qui pénètrent aussi dans la circulation du sang, probablement par le même mécanisme qui y introduit des molécules de graisse, etc., ne peuvent vivre ni se multiplier dans le sang, tant que la mort n'y a pas amené un certain degré de décomposition, dont l'apparition est hâtée avec une promptitude extraordinaire par la présence du poison putride. Mais ce poison putride peut, avec ou sans bactéries, même durant la vie, pénétrer dans le sang, notamment par les plaies, et y provoquer les symptômes caractéristiques de l'intoxication putride, tandis que le *bacterium termo* ne semble pas se montrer dans le sang, tant que la vie continue. Cette infection putride simple ne serait pas inoculable.

peut-on admettre comme probable l'existence d'une formule approximative, relative au cas le plus ordinaire, celui de deux plateaux conducteurs très-étendus, très-peu épais et très-rapprochés. » M. Mascart a fait voir ⁽¹⁾ que l'expression de la force condensante est inexacte et ne peut être considérée que comme une première approximation.

D'un autre côté, M. Gaugain a publié dans ces *Annales* ⁽²⁾ des expériences sur des condensateurs de formes et de dimensions très-variées, où la question de la condensation électrique est envisagée à un point de vue un peu différent. Dans la première expérience, le conducteur A, mis en communication avec la source, est placé en regard du conducteur B qui est isolé, de sorte que le conducteur A prend une charge a_1 différente de a . M. Gaugain définit alors la force condensante par le rapport des deux quantités d'électricité a_1 et a , et il arrive à une expression de la force condensante qui a précisément la même forme que dans l'ancienne théorie; cette expression donne des résultats conformes à l'expérience.

La manière nouvelle dont M. Gaugain envisage la condensation électrique est tellement simple que la théorie s'y adapte avec une extrême facilité; je me propose dans cette Note d'étudier, au point de vue théorique, la condensation électrique, telle que M. Gaugain la définit. La théorie générale de l'équilibre de l'électricité à la surface des corps conducteurs conduit alors à la solution simple et générale du problème, pressentie par M. Gaugain; la force condensante est exprimée exactement par une formule de même forme que dans l'ancienne théorie.

Condensation électrique d'après M. Gaugain. — Je

⁽¹⁾ *Traité d'Électricité statique*, t. I, p. 457.

⁽²⁾ *Annales de Chimie et de Physique*, 4^e série, t. IV, p. 230.

L'expression de la force condensante est alors

$$(7) \quad F = \frac{1}{1 - mm'}.$$

Remarque sur les coefficients m et m' . — Pour que cette expression de la force condensante soit établie en toute rigueur, il est nécessaire de démontrer que les coefficients m et m' ont des valeurs indépendantes des charges électriques et dépendent uniquement de la forme et de la position des armatures du condensateur. Il est facile de voir que, dans chacune des trois expériences sur lesquelles M. Gaugain fait reposer la théorie de la condensation, l'équilibre électrique est parfaitement défini et ne peut être réalisé que d'une seule manière.

1° Dans la première expérience, le corps A, au niveau potentiel V, possède une charge positive a_1 ; le corps B, isolé et soumis à l'influence de A, possède des quantités égales b_1 des deux électricités.

Supposons que, dans cette expérience, le corps A reste au niveau potentiel V et puisse acquérir une charge positive α différente de a_1 ; supposons en outre que le corps B, isolé et soumis à l'influence de A, puisse acquérir des quantités égales β des deux électricités et que β soit différent de b_1 , nous aurions ainsi un second état d'équilibre des conducteurs A et B.

Changeons le signe des électricités sur chaque conducteur, nous aurons un troisième état d'équilibre caractérisé de la manière suivante : A est au niveau potentiel $-V$ et possède une charge négative α ; B possède une charge positive β et une charge négative β_1 .

Superposons ce troisième état d'équilibre au premier, nous aurons un quatrième état d'équilibre caractérisé de la manière suivante : le corps A, au niveau potentiel zéro, possède une quantité d'électricité positive a_1 et une quantité d'électricité négative α , le corps B possède une

quantité d'électricité négative α ; le corps B est au niveau potentiel zéro, il possède une quantité d'électricité négative b , et une quantité d'électricité positive β . L'équilibre n'est pas troublé si l'on fait communiquer chacun des conducteurs avec le sol; l'équilibre n'est donc possible qu'autant que le système des conducteurs est à l'état naturel, ce qui exige que les quantités d'électricité a , et α d'une part, b , et β d'autre part, soient égales.

Ainsi, lorsque le conducteur A est au niveau potentiel V et le corps B au niveau potentiel zéro, il n'existe qu'un seul mode de distribution de l'électricité. Si l'on augmente d'ailleurs proportionnellement les quantités d'électricité en chaque point des conducteurs, l'équilibre subsiste, la fonction potentielle croît sur le corps A dans le même rapport que les quantités d'électricité, la fonction potentielle reste nulle sur B; par conséquent, les quantités d'électricité a , et b , qui existent sur les deux conducteurs sont entre elles dans un rapport constant, de sorte que, pour des conducteurs A et B de formes et de positions déterminées, le coefficient m a une valeur invariable (¹).

3° Dans la troisième expérience, le conducteur A est au niveau potentiel zéro et possède une charge positive a , le conducteur B est isolé et possède une charge négative b .

Supposons que le corps A reste au niveau potentiel zéro et prenne une charge positive α différente de a , tandis que le corps B possède toujours la même charge négative b . Nous aurions aussi un second état d'équilibre des conducteurs A et B.

(¹) On démontre aisément, au moyen du même raisonnement, cette proposition générale : *Lorsque des conducteurs en nombre quelconque sont à des niveaux potentiels déterminés pour chacun d'eux, la distribution électrique ne peut avoir lieu que d'une seule manière sur ces conducteurs. Dans le cas d'un conducteur unique, on déduit immédiatement qu'une quantité déterminée d'électricité ne peut être distribuée sur le conducteur que d'une seule manière.*

intérieure communique avec le sol et possède une quantité d'électricité positive a_2 . Le niveau potentiel est zéro sur l'armature intérieure,

$$\frac{a_2}{r} = \frac{b_2}{R}.$$

D'après la relation (2),

$$m' = \frac{r}{R}.$$

Dans l'expérience de M. Gaugain, la force condensante a pour expression

$$F = \frac{1}{1 - \frac{r}{R}}.$$

Dans la théorie ordinaire de la condensation, on suppose d'abord l'armature intérieure en communication avec la source, l'armature extérieure enlevée; l'armature intérieure se charge d'une quantité d'électricité positive a , telle que le niveau potentiel soit V sur cette armature,

$$\frac{a}{r} = V.$$

Ensuite on met l'armature extérieure en communication avec le sol; le niveau potentiel est zéro sur l'armature extérieure, V sur l'armature intérieure,

$$\frac{a_2}{R} - \frac{b_2}{R} = 0,$$

$$\frac{a_2}{r} - \frac{b_2}{R} = V.$$

On déduit aisément de ces trois dernières relations, pour l'expression de la force condensante,

$$F' = \frac{a_2}{a} = \frac{1}{1 - \frac{r}{R}}.$$

Cette valeur F' est identique à F .

2° L'armature extérieure est le collecteur.

Déterminons m . L'armature extérieure communique avec la source et se charge d'une quantité d'électricité positive a_1 ; l'armature intérieure communique avec le sol et se charge d'une quantité d'électricité négative b_1 . Le niveau potentiel est zéro sur l'armature intérieure,

$$\frac{a_1}{R} - \frac{b_1}{r} = 0.$$

D'après la relation (1),

$$m = \frac{r}{R}.$$

Déterminons m' . L'armature intérieure est isolée et chargée d'une quantité d'électricité négative b_2 ; l'armature extérieure communique avec le sol et possède une quantité d'électricité positive a_2 . Le niveau potentiel est zéro sur l'armature extérieure,

$$\frac{a_2}{R} - \frac{b_2}{R} = 0.$$

D'après la relation (2),

$$m' = 1.$$

Dans l'expérience de M. Gaugain, la force condensante a pour expression

$$F = \frac{1}{1 - \frac{r}{R}}.$$

On retrouve ainsi pour F la même valeur que dans le cas précédent; ce résultat est conforme à une remarque faite précédemment.

Dans la théorie ordinaire de la condensation, on suppose d'abord l'armature extérieure en communication avec la

MÉMOIRE SUR L'EXISTENCE, LES PROPRIÉTÉS OPTIQUES ET CRISTALLOGRAPHIQUES, ET LA COMPOSITION CHIMIQUE DU MICROCLINE, NOUVELLE ESPÈCE DE FELDSPATH TRICLINIQUE A BASE DE POTASSE, SUIVI DE REMARQUES SUR L'EXAMEN MICROSCOPIQUE DE L'ORTHOSE ET DES DIVERS FELDSPATHS TRICLINIQUES;

PAR M. DES CLOIZEAUX.

On sait que Breithaupt, ayant mesuré un angle de $90^{\circ}22'$ entre les deux clivages principaux du feldspath, à reflets chatoyants bleuâtres, qui constitue le principal élément de la *syénite zirconienne* de Fredrikswärn et de Laurvig en Norwége, l'avait séparé de l'orthose sous le nom de *microcline*.

A ce premier individu d'une nouvelle espèce de feldspath triclinique étaient venus se joindre plus tard le feldspath de quelques syénites du Plauen'schen Grund, près Dresde, le feldspath laminaire verdâtre de Bodenmais en Bavière, celui de la *miascite* de Miask, un feldspath d'Arendal, un feldspath de Kangerdluarsuk au Groënland, quelques feldspaths de Silésie, etc., comprenant des variétés uniquement potassiques et des variétés sodico-potassiques.

Or, j'ai fait voir depuis plusieurs années que le feldspath opalisant de la syénite zirconienne de Fredrikswärn, et le feldspath verdâtre associé à l'oligoclase et à la pyrrhotine de Bodenmais, sont des orthoses parfaitement caractérisés par l'orientation des bissectrices de leurs axes optiques et du plan qui les renferme. Mais, en faisant une revue d'autres échantillons regardés généralement comme *orthoses* et choisis surtout parmi ceux qui se laissent plus ou moins

nettement cliver suivant une face latérale de leur prisme primitif, quelquefois même suivant les deux faces de ce prisme, j'ai reconnu qu'on devait en réalité les rapporter à un prisme doublement oblique dans lequel l'angle des deux clivages principaux p et g^1 est très-voisin de 90 degrés.

Comme on le verra plus loin, cette conclusion s'appuie surtout sur l'observation de certains caractères optiques biréfringents, *uniquement* compatibles avec une forme triclinique.

Que l'on prenne, en effet, une lame clivée parallèlement à la base d'un des échantillons dont je viens de parler, et qu'après l'avoir suffisamment amincie, on l'examine sous un microscope grossissant cinquante fois, par exemple, entre deux prismes de Nicol dont les sections principales sont croisées à angle droit; on voit alors que la direction suivant laquelle a lieu l'extinction *maximum* fait un angle d'environ $15^{\circ}27'$ avec l'arête pg^1 , au lieu de lui être parallèle, comme dans l'orthose. En même temps, on remarque que la structure de la lame n'est, pour ainsi dire, jamais homogène et que, *le plus souvent*, elle offre un aspect *quadrillé*. Cet aspect est dû à l'entre-croisement de nombreuses bandelettes plus ou moins étroites, hémitropes ou non hémitropes (¹), les unes parallèles au clivage g^1 ,

(¹) Lorsqu'on opère sur une plaque de microcline contenant des bandelettes suffisamment larges, divisées en deux séries parallèles à g^1 et hémitropes les unes par rapport aux autres, il est facile de mesurer, à l'aide de divisions tracées sur le contour circulaire de la platine mobile du microscope, l'inclinaison des plans d'extinction *maxima* de deux bandes voisines, et cette inclinaison est précisément le double de l'angle que le plan d'extinction de chaque lame fait avec l'arête pg^1 . Mais, lorsqu'il n'existe pas de bandelettes hémitropes, ou que ces bandelettes sont trop étroites pour produire une extinction bien tranchée de la lumière polarisée, le mieux est d'avoir recours à une macle artificielle composée de deux lames parallèles à p et assemblées, en se contrariant, suivant des faces g^1 , naturelles ou clivées, le plus unies possible.

taux d'ægirine de diverses grosseurs, récemment analysés par M. Lawr. Smith, et provenant de Magnet Cove, Arkansas. Il se compose de plages hémitropes s'enchevêtrant les unes dans les autres, et offrant une structure assez régulièrement guillochée.

De petites masses laminaires d'un gris rosé, de Nøeskilen, près Arendal, paraissent au contraire ne renfermer qu'un minimum de microcline. Elles montrent, en effet, à travers des lames très-minces parallèles au clivage basique, quelques inclusions quadrillées, disséminées au milieu d'une masse d'orthose prédominant, et des plages d'albite à bandelettes verticales hémitropes qui ne sont recoupées par aucune lamelle horizontale.

Cette structure par bandelettes hémitropes *non quadrillées* est d'ailleurs un des caractères distinctifs les plus constants que présentent les inclusions d'albite, si fréquentes dans la plupart des variétés de microcline et d'orthose.

Quoique, dans tous les feldspaths que je viens de citer, les deux clivages principaux p et g^1 se coupent sous un angle qui diffère à peine de 16 minutes de l'angle droit (¹), il semble qu'on devrait rencontrer, sur les bases naturelles ou clivées de la plupart d'entre eux, des sillons parallèles à l'arête pg^1 , beaucoup moins prononcés, il est vrai, que dans les autres feldspaths tricliniques, mais résultant aussi de l'accolement régulier d'une multitude de lamelles hémitropes. Or, rien n'est plus rare que l'existence de ces sillons, et je n'en ai observé que sur les beaux cristaux verts de Pike's Peak, sur trois ou quatre échantillons d'amazonite, en

(¹) En opérant de préférence sur des fragments d'amazonite de l'Oural, clivés le plus nettement possible, j'ai trouvé $pg^1 = 90^\circ 16'$ comme moyenne d'un grand nombre de mesures oscillant entre $90^\circ 10'$ et $90^\circ 40'$, par suite des inégalités habituelles aux surfaces produites par le clivage g^1 . Breithaupt avait admis $90^\circ 14'$ pour l'amazonite.

les inclusions qu'elle renferme, est très-imparfaite et difficile à établir; le troisième exemple s'est présenté sur un feldspath laminaire rose, de Broye, vallée de Marmagne, Saône-et-Loire, où le microcline est disposé en larges plages à rides transversales, pénétrées par de nombreux filons d'albite à bandelettes hémitropes et paraissant contenir des mélanges irréguliers d'orthose. (Comme on le verra plus loin, l'analyse du feldspath de Broye n'a fourni à M. Damour que 2 pour 100 de soude).

A travers g^1 , l'orthose prend, sur un grand nombre d'échantillons, l'apparence de bandelettes très-étroites, plus claires que la masse de microcline, ou de simples froncements qui, au lieu d'être parallèles à l'arête $g^1 m$, comme les inclusions d'albite, lui sont en général inclinées de 16 à 18 degrés, et, par suite, font avec l'arête $g^1 p$ un angle de 100 à 98 degrés, en admettant que l'angle plan compris entre les arêtes $g^1 m$ et $g^1 p$ soit d'environ 116 degrés. C'est surtout à l'aide de la position intermédiaire que le plan de leur extinction *maximum* occupe, entre celui du microcline et celui de l'albite, que les bandelettes dont il vient d'être question ⁽¹⁾ se distinguent des deux feldspaths tricliniques auxquels elles sont très-souvent associées. Ainsi, sur douze échantillons d'amazonite de l'Oural, de la mine d'Utte en Suède et du Groënland, et sur sept échantillons de microcline blanchâtre ou rosé des États-Unis, de Kangerdluarsuk au Groënland, d'Australie (?), du Brésil, des Hautes-Pyrénées, j'ai trouvé que l'extinction des bandelettes *supposées orthose* avait lieu en moyenne, à 5 ou 6 degrés de celle du microcline, à 7 ou 8 degrés de celle de l'albite et à 11 ou 12 degrés de l'arête $g^1 p$.

Cet orthose semblerait donc être optiquement différent

(¹) J'ai observé des fentes ou des bandelettes analogues, inclinées de 107 à 109 degrés sur l'arête pg^1 , à travers des lames g^1 très-minces de l'orthose verdâtre, associé à la pyrrhotine et à l'oligoclase de Bodenmais.

dans l'air, y ferait avec la normale un angle de $59^{\circ}40'$. Ces angles n'ont guère varié que de 3 à 4 degrés dans tous les échantillons homogènes que j'ai examinés ; il semble donc que les axes optiques du microcline possèdent un écartement plus constant que ceux de l'orthose. A 45 degrés du plan de polarisation, leur dispersion ordinaire est assez faible, et les bordures des hyperboles indiquent $\rho < \nu$, comme dans l'orthose. Parallèlement ou perpendiculairement au plan de polarisation, ils manifestent une dispersion *tournante* notable.

A mesure que les inclusions étrangères intercalées dans le microcline deviennent plus abondantes, et surtout à mesure que leur disposition, ainsi que celle des plages du microcline lui-même, est moins régulière, l'observation des anneaux colorés devient plus difficile et conduit à des résultats plus confus ⁽¹⁾. Généralement, la prédominance de l'orthose tend à *augmenter*, et celle de l'albite à *diminuer* l'écartement des axes optiques du microcline, en rapprochant l'un de l'autre les angles qui séparent chacun d'eux de la normale à g^1 . Cet écartement s'est élevé jusqu'à 119 degrés, dans une amazonite d'Utte en Suède, et jusqu'à 126 degrés dans le microcline rose, mélangé d'orthose à extinction anormale, de la vallée de Marmagne, dont il a été question p. 448, tandis qu'il est descendu à 96 degrés,

(1) Des plaques bien transparentes, parallèles au clivage g^1 du microcline pur de Magnet-Cove, cité précédemment, p. 443, comme absolument dépourvu d'inclusions d'albite et d'orthose, ne laissent voir dans l'huile, au microscope polarisant, que des anneaux brisés et des hyperboles déformées. Cette irrégularité des phénomènes optiques biréfringents ne permet d'obtenir, pour l'écartement des axes optiques, que des mesures tout à fait incertaines et essentiellement variables. Elle est analogue à celle qu'on observe dans certains échantillons d'oligoclase et de labradorite composés de lames hémitropes épaisses, et elle ne peut être attribuée ici qu'à l'enchevêtrement des petites plages, à extinction symétriquement dirigée à droite et à gauche d'un plan parallèle à g^1 , qui produit la structure guillochée du microcline de Magnet-Cove.

restant suffisamment transparente pour montrer que les deux axes optiques occupent à très-peu près, par rapport à la normale à la plaque, la même position qu'ils avaient dans la substance non calcinée (¹).

Les cristaux de microcline sont assez rares, et la plus grande partie se rencontre parmi les amazonites. Ils ont en général l'apparence extérieure de cristaux *simples* ou maclés d'orthose, et les principales combinaisons de formes que j'y ai rencontrées sont : mtg^1pa^1 ; $mtg^1g^2gpa^1a^{\frac{1}{2}}$;

(¹) Il est bien difficile de comparer rigoureusement entre elles les positions que les axes optiques occupent par rapport à la normale, lorsqu'on opère sur plusieurs plaques extraites d'un échantillon de microcline, à l'aide du clivage g^1 , ou même sur une seule plaque qui doit être soumise à la calcination après avoir été observée à l'état naturel. En effet, indépendamment de leur transparence souvent incomplète et du peu d'homogénéité de leurs diverses plages, ces plaques n'offrent qu'un parallélisme plus ou moins approximatif entre les surfaces toujours rugueuses de g^1 et celles que le travail du polissage doit leur substituer pour faciliter les observations. De plus, on ne peut jamais répondre qu'on retrouvera exactement, sur une plaque calcinée, la même plage qui avait été examinée avant sa calcination. Enfin, si le pointage de l'hyperbole du grand système d'anneaux visibles dans l'huile peut presque toujours se faire avec exactitude, celui de l'hyperbole du petit système est ordinairement incertain. Ces diverses raisons sont plus que suffisantes pour amener des variations souvent fort grandes dans les angles qu'il s'agit de mesurer. Quoi qu'il en soit, voici les résultats obtenus sur des plaques du microcline de Sungangarsoak, calcinées et non calcinées, en opérant dans l'huile avec un verre rouge :

Plaques I et II, calcinées au blanc et polies d'un seul côté, aussi parallèlement que possible à g^1 .

	I.	II.
Angle avec la normale à g^1 { de l'hyperb. du grand syst.	38° 4'	38° 52'
{ de l'hyperb. du petit syst.	55° 48' ?	61° 23'

Plaques III et IV, non calcinées, ayant leurs clivages g^1 à peine retouchés.

	III.	IV.
Angle avec la normale à g^1 { de l'hyperb. du grand syst.	38° 10'	37° 0'
{ de l'hyperb. du petit syst.	60° 50'	63° 30'

Dans ce microcline, l'écartement apparent des axes optiques dans l'huile paraît inférieur de 2 ou 3 degrés à celui de la plupart des amazonites (indice de l'huile, $n_r = 1,466$).

facile que le précédent, mais ses surfaces ont encore un éclat un peu gras.

Avec les résultats incomplets que nous possédons maintenant, il faut attendre, pour établir d'une manière définitive les données cristallographiques du microcline, qu'on en ait rencontré de petits cristaux à surfaces suffisamment unies et miroitantes. Quant à l'orientation du plan des axes optiques et de leurs bissectrices, elle ne peut également être donnée que d'une manière approximative.

En opérant par tâtonnements sur la belle *amazonite* de Mursinsk, citée plus haut, et en faisant faire successivement, par un opticien habile, les rectifications de taille indiquées par l'observation au microscope polarisant, j'ai obtenu un certain nombre de plaques passablement normales aux bissectrices *aiguë* et *obtuse*. Les mesures d'écartement des axes, prises dans l'huile, pour les rayons rouges, ont fourni :

Autour de la bissectrice *aiguë* négative; $\rho > \nu$, à 45 degrés du plan de polarisation.

Première plaque, légèrement oblique au plan des axes.

$$H = \begin{cases} 44^{\circ} 30' \text{ d'un côté,} \\ 43^{\circ} 24' \text{ de l'autre côté.} \end{cases}$$

$$2H_{a.r.} = 87^{\circ} 54'.$$

Deuxième plaque, un peu oblique au plan des axes.

$$H = \begin{cases} 44^{\circ} 26' \text{ d'un côté,} \\ 43^{\circ} 42' \text{ de l'autre côté.} \end{cases}$$

$$2H_{a.r.} = 88^{\circ} 8'.$$

Troisième plaque, un peu oblique au plan des axes.

$$H = \begin{cases} 44^{\circ} 2' \text{ d'un côté,} \\ 45^{\circ} 54' \text{ de l'autre côté.} \end{cases}$$

$$2H_{a.r.} = 89^{\circ} 56'.$$

Quatrième plaque, un peu oblique au plan des axes.

$$H = \begin{cases} 43^{\circ}52' \text{ d'un côté,} \\ 45^{\circ}2' \text{ de l'autre côté.} \end{cases}$$

$$2H_{a.r.} = 88^{\circ}54'.$$

Dispersion *horizontale* notable, visible lorsque le plan des axes est parallèle ou perpendiculaire au plan de polarisation.

Autour de la bissectrice *obtuse* positive; $\rho < \nu$, à 45 degrés du plan de polarisation.

Première plaque, un peu oblique au plan des axes.

$$H = \begin{cases} 51^{\circ}50' \text{ d'un côté,} \\ 51^{\circ}40' \text{ de l'autre côté.} \end{cases}$$

$$2H_{o.r.} = 103^{\circ}30'.$$

Deuxième plaque, assez oblique au plan des axes.

$$H = \begin{cases} 51^{\circ}34' \text{ d'un côté,} \\ 52^{\circ}20' \text{ de l'autre côté.} \end{cases}$$

$$2H_{o.r.} = 103^{\circ}54'.$$

Troisième plaque, légèrement oblique au plan des axes.

$$H = \begin{cases} 50^{\circ}48' \text{ d'un côté,} \\ 50^{\circ}43' \text{ de l'autre côté.} \end{cases}$$

$$2H_{o.r.} = 101^{\circ}31'.$$

Quatrième plaque, assez oblique au plan des axes.

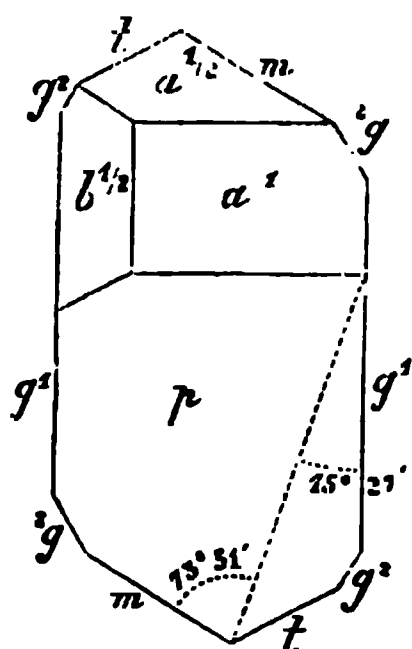
$$H = \begin{cases} 51^{\circ}13' \text{ d'un côté,} \\ 50^{\circ}25' \text{ de l'autre côté.} \end{cases}$$

$$2H_{o.r.} = 101^{\circ}38'.$$

Dispersion *tournante* notable, parallèlement ou perpendiculairement au plan de polarisation.

Dans chacune des plaques précédentes, les anneaux correspondant aux deux axes optiques offrent la même forme, le même arrangement de couleurs, et les mêmes dimensions, ce qui annonce l'absence de toute dispersion *inclinée*; seulement, la netteté de ces anneaux, celle des hyperboles qui les traversent, à 45 degrés du plan de polarisation, et l'écartement apparent des axes éprouvent des variations plus ou moins prononcées, dans les diverses plages d'une même plaque.

Une surface travaillée aussi normalement que possible à la bissectrice *obtuse* paraît faire des angles d'environ 98 à 99 degrés avec p , 78°36' avec m , 162°19' avec g^1 . Sa trace sur p coupe l'arête obtuse pg^1 sous un angle de 15°27' (moyenne de 74 observations), et l'arête pm sous un angle de 73°51'.



Une surface perpendiculaire à la précédente et à la bissectrice *aiguë* fait approximativement avec p un angle de 96 degrés.

En désignant par N la première et par S la seconde de ces surfaces, la trace du plan des axes optiques sur N fait avec l'intersection pN un angle d'environ 6 degrés, en s'inclinant d'avant en arrière, et sa trace sur S un angle d'environ 9 degrés avec l'intersection pS , en s'inclinant de droite à gauche.

près Saint-Yrieix, Haute-Vienne; j'ai reconnu récemment que ces masses appartiennent réellement à des orthoses pénétrés par de nombreux filons très-étroits d'albite, semblables à ceux qu'on rencontre dans la plupart des microclines.

On avait fait remarquer, depuis longtemps, la tendance qu'ont la plupart des feldspaths regardés comme orthose à ne présenter qu'un seul clivage prismatique un peu net. Il est possible que cette tendance soit d'autant plus prononcée que l'orthose est mélangé d'une plus petite proportion d'albite; pourtant, des expériences optiques répétées pourraient seules nous éclairer complètement sur ce sujet; car, une masse d'un blanc jaunâtre, à un seul clivage *m* peu net, d'Aveiro en Portugal et une masse analogue d'un blanc grisâtre, de Rabenstein en Bavière (ancienne collection de la Manufacture de Sèvres), m'ont offert les caractères d'un orthose contenant un assez grand nombre d'inclusions d'albite à contours déchirés, mais à bandellettes verticales hémitropes.

On peut conclure de tout ce qui a été dit précédemment qu'il est excessivement rare de rencontrer du microcline sans mélange *physique* d'albite ou d'orthose, et qu'il doit être assez difficile d'établir rigoureusement sa composition chimique à l'état de pureté. Toutefois, la variété de Magnet-Cove citée p. 443 permet de résoudre cette difficulté, et, en choisissant pour les analyses une série d'échantillons où les inclusions d'albite paraissaient de plus en plus abondantes, je suis parvenu, comme on le verra plus loin, à me rendre compte de l'influence qu'elles exercent sur les proportions relatives des alcalis du microcline. Quant à sa densité, en la supposant peu différente de celle de l'orthose, il semblerait qu'elle doit être d'autant plus élevée que l'albite le pénètre en plus grande quantité; il n'en est pourtant pas toujours ainsi, comme le montrent les nombres suivants :

CARACTÈRES DU MICROCLINE.

459

Soudée. Densité.

I. Microcline pur, à structure guillo- chée, de Magnet-Cove, Arkansas	0,48	2,540
II. Amazonite verte, de l'Oural, offrant peu d'inclusions d'albite (collection de l'É- cole des Mines de Paris)	1,27	2,550
III. Amazonite très-transparente des Monts Ilmen, contenant quelques petits filons très- étroits d'albite (collection de l'Université de Saint-Petersbourg)	1,56	2,562
IV. Cristal imparfait d'amazonite, fai- blement transparent, de l'Oural, montrant à travers <i>g'</i> de petites inclusions d'orthose <i>anomal</i> et d'albite (collection du Corps des Mines de Saint-Petersbourg)	1,60	2,540
V. Amazonite très-transparente, d'un vert bleuâtre, pénétrée par de petits filons d'al- bite très-étroits, de Mursinsk (collection du Muséum d'Histoire naturelle)	1,66	2,576
VI. Microcline blanc, remarquable par la facilité de ses clivages <i>p</i> , <i>m</i> , <i>t</i> , dont les surfaces sont presque toujours tapissées par des lamelles de mica blanc, montrant à travers <i>g'</i> des filons d'albite très-étroits et peu abondants, d'Everett, Massachusetts . . .	1,78	2,470
VII. Microcline rose, contenant des in- clusions irrégulières d'un orthose à extinc- tion anormale et d'albite, de Broye, vallée de Marmagne, Haute-Saône.	2,10	2,548
VIII. Microcline d'un vert sale, parais- sant contenir peu d'inclusions d'albite, à structure plissée particulière (<i>fig. 11</i> , p. 439), de Sungangarsoak, Groënland	2,31	2,584
IX. Microcline rouge de chair, conte- nant des inclusions d'albite, larges et nom- breuses (<i>fig. 7</i> , p. 436), des environs d'A- rendal en Norwège	3,25	2,543

X. Microcline aventuriné rouge de chair, Soude dosée. Densité.
de Sedlovatoi (*fig.* 10, p. 442) 3,40 2,58

XI. Microcline vert clair, à bandes aventurinées par des lamelles d'oligiste rouge, offrant de nombreuses inclusions d'albite (*fig.* 8, p. 436), de Mineral Hill, Pennsylvanie 3,95 2,570

XII. Microcline d'un vert tendre, légèrement aventuriné par places, montrant à travers *g'* de nombreuses inclusions d'albite, du comté Delaware en Pennsylvanie... » 2,560

XIII. Microcline blanc pénétré de mica, offrant, à travers sa base, une structure plissée analogue à celle des *fig.* 11 et 12, et à travers *g'* de nombreuses inclusions d'albite, des États-Unis . . . » 2,567

XIV. Microcline blanc, offrant quelques inclusions irrégulières d'albite à travers *g'*, petite masse roulée, associée aux cymophanes du Brésil . . . » 2,569

XV. Microcline rosé contenant de nombreuses inclusions d'albite, du Groënland. » 2,570

MM. Damour et Pisani ont bien voulu se charger des analyses nécessaires pour établir la composition d'un certain nombre de variétés, et voici les résultats qu'ils ont obtenus :

I. Microcline *pur*, en masses laminaires d'un vert pâle, offrant à travers *p* une structure guillochée provenant de l'enchevêtrement de petites plages hémitropes et, à travers *g'*, une masse homogène sans trace d'albite, de Magnet-Côte, Arkansas ; par Pisani.

II. Masse laminaire d'amazonite de l'Oural, médiocrement transparente, d'un vert-pomme, offrant sur les surfaces du clivage basique des stries très-fines parallèles à l'arête *pg'*, un clivage net suivant *m* et, à travers des lames *p* excessivement minces, une structure quadrillée due à l'entre-croisement, sous des angles

étroites. A travers g' , la structure est *chinée*, les inclusions d'albite paraissent rares, mais la masse est pénétrée par de petits grains irréguliers qui n'éteignent bien la lumière polarisée dans aucun azimut.

VI. Microcline en petites masses cristallines blanchâtres, d'Everett, Massachusetts, remarquable par la facilité de ses clivages p, m, t , par les lames de mica qui tapissent tous ses plans de séparation, et par sa faible densité; les lamelles travaillées parallèlement à sa base offrent une structure assez brouillée qui se distingue par de petits points d'albite? rangés suivant des lignes inclinées d'environ 87 degrés sur l'arête pg' ; par Pisani.

VII. Feldspath rose, de Broyc, vallée de Marmagne, Saône-et-Loire; par Damour. Masses laminaires à axes optiques très-écartés autour de leur bissectrice *obtuse* (p. 450), offrant à travers des plaques clivées et polies suivant la base, de larges plages de microcline à rides transversales; ces plages sont traversées par de nombreux filons d'albite à bandelettes hémitropes et elles paraissent irrégulièrement mélangées d'orthose à extinction anormale.

VIII. Cristal imparfait, d'un vert sale en masse, transparent en lames minces, de Sungangarsoak au Groënland (Sungansarsuk, d'après une ancienne étiquette de Giesecke), offrant à travers p une structure moutonnée produite par des bandelettes transversales dominantes qui sont croisées par un petit nombre de lamelles verticales très-étroites et pénétrées par quelques inclusions d'albite (*fig. 11*, p. 439); par Damour.

IX. Masses laminaires d'un rouge de chair des environs d'Arendal; par Pisani. Ces masses possèdent toujours un clivage facile suivant m , et quelquefois un clivage moins facile suivant t ; elles sont composées de microcline et d'albite dont les filons transversaux produisent des moirages très-visibles sur les surfaces des clivages basiques et se dessinent très-nettement, dans la lumière polarisée, à travers des plaques très-minces parallèles à p (*fig. 7*, p. 436) et à g' .

X. Microcline aventuriné, rouge de chair, remarquable par la structure particulière qu'il offre à travers des lames basiques excessivement minces, de l'île Sedlovatoi (*fig. 10*, p. 442); par Pisani.

XI. Feldspath vert clair, de Mineral Hill en Pennsylvanie, composé de bandes alternantes de microcline vert et d'albite blanche, et irrégulièrement aventuriné par des lames rhombes ou hexagones d'oligiste rouge (*fig. 8*, p. 436, et *fig. 9*, p. 447); par Pisani.

	I.	II.	III.	IV.	IV ^{bis} .	V.
Silice.....	64,30	64,08	64,80	65,75	65,17	65,55
Alumine.....	19,70	20,70	19,60	20,90	17,70	20,30
Oxyde ferrique.	0,74	"	"	"	0,50	"
Potasse.....	15,60	13,75	13,50	13,20	13,86	13,90
Soude.....	0,48	1,27	1,56	1,60	1,64	1,66
Chaux.....	"	"	"	"	0,56	"
Magnésie.....	"	"	"	"	0,25	"
Perte au feu...	0,35	0,20	0,20	0,20	0,65	"
	<hr/> 101,17	<hr/> 100,00	<hr/> 99,66	<hr/> 101,65	<hr/> 100,33	<hr/> 101,41
Densité :	2,54	2,55	2,562	2,54	"	2,576

	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.
Silice.....	64,97	64,80	65,43	65,40	64,70	64,90
Alumine.....	21,47	19,90	19,58	18,63	19,50	20,92
Oxyde ferrique.	"	"	0,35	1,09	"	0,28
Potasse.....	12,20	12,11	12,45	11,75	12,90	10,95
Soude.....	1,78	2,10	2,31	3,25	3,40	3,95
Magnésie.....	0,32	"	"	"	"	"
Perte au feu...	0,81	0,30	"	"	"	0,20
	<hr/> 101,55	<hr/> 99,21	<hr/> 100,12	<hr/> 100,12	<hr/> 100,50	<hr/> 101,20
Densité :	2,47	2,548	2,584	2,543	2,58	2,57

L'examen des analyses précédentes prouve que le microcline est un feldspath plus essentiellement et plus constamment *potassique* que l'orthose, puisque la proportion de soude introduite dans sa constitution par les inclusions d'albite est toujours assez faible. On peut même s'étonner que le maximum trouvé jusqu'ici n'atteigne que 3,95 pour 100, dans les échantillons de Mineral Hill, où ces inclusions sont si larges et si abondantes, comme le montre la *fig. 8*. Le silicate $K\text{ÄlSi}^6$ se présente donc, dans le microcline *triclinique* et dans l'orthose *clinorhombique*, sous deux états dimorphes, remarquables par la

grande ressemblance de leurs cristaux, dont les incidences correspondantes offrent de si faibles écarts.

Le microcline paraît d'ailleurs moins altérable que l'orthose, et je n'ai encore observé qu'un seul cristal d'amazonite d'un vert pâle, provenant d'une pegmatite du Brésil? qui soit kaolinisé à la surface. Cette altération ne pénètre même pas bien profondément; car l'intérieur du cristal est assez transparent, en lames très-minces parallèles à ses deux clivages principaux, pour qu'on puisse y constater, à travers p , la structure quadrillée si habituelle au microcline, et, à travers g^1 , l'absence à peu près absolue d'albite.

Contrairement à ce qui est dit dans tous les *Traité*s de Minéralogie, les amazonites ne renferment pas d'oxyde de cuivre, et toutes se décolorent par une simple calcination au rouge; la perte au feu, légère et à peu près constante, qu'accusent leurs analyses, semble indiquer que leur couleur verte est due à quelque matière organique qu'on voit parfois répandue dans la masse sous forme de petits flocons.

Les véritables orthoses contenant des quantités presque égales de soude et de potasse, quoique sans inclusions visibles d'albite, tels que le feldspath opalisant de Fredrikswårn et certains sanidines des bords du Rhin, paraissent prouver qu'il existe des feldspaths clinorhombiques très-sodiques, et leur exemple s'ajoute au dimorphisme dont il vient d'être question, pour montrer combien était fausse ou au moins exagérée l'idée d'attribuer à la prédominance de la soude la forme triclinique de l'albite.

Quant aux accolements parallèles qui s'observent fréquemment entre des lamelles de microcline et des lamelles d'orthose, ils sont sans doute favorisés par la petite différence existant entre l'angle pg^1 de l'orthose (90 degrés) et celui du microcline (90° 16'); ils ne paraissent d'ailleurs jamais se produire, *sous cette forme de bandelettes parallèles*, entre un microcline ou un orthose et l'un des feldspaths tricliniques anciennement connus, où pg^1 varie

Lorsqu'on a suffisamment aminci, pour les rendre bien transparentes, des plaques parallèles à la base, et qu'on les examine au microscope entre deux Nicols croisés, on voit que l'ensemble des bandes rouges éteint la lumière polarisée parallèlement à l'arête pg^1 et que les bandes blanchâtres ont leur extinction maximum à 4 ou 5 degrés de cette arête. Quand ces dernières bandes sont composées de deux séries de lamelles verticales hémitropes suffisamment larges, l'extinction des deux séries a lieu sous un angle total de 7 à 8 degrés, dont le plan bissecteur est le plan d'assemblage des lamelles.

A travers les plaques polies parallèlement à g^1 , les bandes alternativement blanchâtres et rouges sont en général encore plus larges que celles des microclines d'Arendal et de Mineral Hill dont j'ai parlé p. 451. L'écartement apparent, dans l'huile, des axes optiques de chacune d'elles peut donc quelquefois se mesurer à l'aide du microscope polarisant.

Il est ainsi facile de se convaincre que les bandes rouges appartiennent à un orthose *normal* où le plan des axes, perpendiculaire à g^1 , fait avec la base un angle d'environ 4 degrés, tandis que les bandes blanchâtres paraissent formées par une albite pour laquelle cet angle est en moyenne de $18^\circ 40'$. Les bandes rouges ont leur bissectrice *obtuse* positive parfaitement normale à g^1 , et, autour d'elle, l'écartement des axes est très-grand, avec $\rho < \nu$.

Dans les bandes blanchâtres, les axes optiques sont beaucoup moins écartés, et leur bissectrice *aiguë* positive est un peu oblique à g^1 , ainsi que le plan qui la contient; aussi le pointage des hyperboles, parfois un peu confuses, qui traversent leurs deux systèmes d'anneaux et dont la dispersion indique également $\rho < \nu$, est-il souvent assez difficile à opérer exactement.

J'ai trouvé, sur deux plaques minces passablement parallèles à g^1 , pour les bandes rouges et les bandes incolores :

Bandes rouges ; orthose.

Première plaque.

$$H = \begin{cases} 57^{\circ}40' \text{ d'un côté;} \\ 59^{\circ}20' \text{ de l'autre côté.} \end{cases}$$

$$2 H_{o.r.} = 117^{\circ}0'$$

Deuxième plaque.

$$H = \begin{cases} 56^{\circ}0' \text{ d'un côté;} \\ 55^{\circ}0' \text{ de l'autre côté.} \end{cases}$$

$$2 H_{o.r.} = 111^{\circ}0'$$

Bandes incolores ; albite.

Première plaque.

$$H = \begin{cases} 50^{\circ}10' \text{ d'un côté;} \\ 46^{\circ}0' \text{ de l'autre côté.} \end{cases}$$

$$2 H_r. = 96^{\circ}10'.$$

Deuxième plaque.

$$H = \begin{cases} 42^{\circ}40' \text{ d'un côté;} \\ 50^{\circ}40' \text{ de l'autre côté,} \end{cases}$$

$$2 H_r. = 93^{\circ}20'$$

Ces derniers nombres paraissent bien forts, quand on les compare à ceux que j'ai obtenus sur des plaques normales à la bissectrice aiguë, extraites de cristaux transparents d'albite et de masses laminaires de péristérine du Canada (¹); ils sont sans doute modifiés par les enchevêtrements qui doivent se produire entre les bandes d'orthose et celles d'albite.

D'après des analyses de Gerhard, les bandes rouges ont la composition d'un orthose très-peu sodifère, contenant :

$$\text{Si } 65,36 \text{ Al } 18,27 \text{ Fe } 1,90 \text{ K } 12,16 \text{ Na } 2,25 = 99,94.$$

Les bandes incolores ou blanchâtres appartiennent au contraire à une albite moyennement sodique qui renferme :

$$\text{Si } 67,23 \text{ Al } 18,52 \text{ Fe } 1,47 \text{ K } 3,34 \text{ Na } 8,50 = 99,06.$$

Leur mélange constitue un feldspath plus riche en potasse qu'en soude, dont la composition totale, établie

(¹) Voir mon *Mémoire sur les propriétés optiques biréfringentes caractéristiques des quatre principaux feldspaths tricliniques*, etc. (*Annales de Chimie et de Physique*, 5^e série, t. IV; 1875.

d'abord par M. Sterry Hunt, avait été rapportée parmi celles des orthoses, dans mon *Manuel de Minéralogie*, p. 337.

J'ai observé une structure semblable à celle de la perthite, dans un feldspath aventuriné rouge qui constitue le principal élément d'un granite pénétré de fer oxydulé, à l'embouchure de la rivière Selenga, près du village Utotschkina, à 16 kilomètres de la ville de Werchne-Oudinsk, Sibérie orientale; dans de petits cristaux blancs de M. C. Comb, État de New-York; dans des cristaux assez gros, d'orthose rougeâtre, allongés suivant l'axe vertical et aplatis parallèlement à g^1 , qu'on trouve engagés, avec de petits cristaux d'albite, dans une pegmatite de la Bellière, près Vire, Calvados; dans un orthose de Ceylan, et dans des cristaux blancs, transparents, associés à du pyroxène et à du sphène, de Natural Bridge, État de New-York; seulement ces deux derniers feldspaths représentent une perthite en miniature, ou même tout à fait microscopique, puisqu'une lame g^1 , excessivement mince, des cristaux de Natural Bridge, ne laisse voir ses filons d'albite que sous un grossissement de 50 à 60 fois. De plus, un grand nombre de feldspaths clinorhombiques, regardés jusqu'ici comme de l'orthose pur, sont en réalité des mélanges d'orthose et d'albite; mais ces mélanges, au lieu d'offrir la disposition régulière qu'on remarque dans la perthite, se présentent en général sous la forme de filons d'albite plus ou moins abondants, plus ou moins larges et plus ou moins continus, pénétrant au milieu de l'orthose comme ils le font dans la plupart des microclines.

Parmi les nombreux échantillons que j'ai examinés au microscope, entre deux Nicols croisés, je citerai notamment :

1° Un gros cristal de *loxoclase* d'un gris verdâtre, offrant la combinaison de formes $m g^2 g^1 p a^{\frac{1}{2}} b^{\frac{1}{4}}$, associé à un

bite, à contours ondulés, sont allongées dans le sens de l'arête $g^1 m$. Leur extinction successive montre que la trace du plan des axes optiques sur g^1 fait approximativement, avec l'arête $g^1 p$, un angle de $7^\circ 37'$ pour l'orthose, et de $19^\circ 22'$ pour l'albite. Leur mélange rend un peu confus les anneaux que des plaques g^1 suffisamment épaisses laissent voir dans l'huile, au microscope polarisant. Par suite, les hyperboles qui traversent ces anneaux, à 45 degrés du plan de polarisation, ne fournissent que des mesures variables, et leur écartement n'est pas toujours le même, à droite et à gauche de la normale à la plaque.

Trois plages d'une même plaque ont fourni :

Hyperbole gauche à la normale :	$46^\circ 30'$;	$45^\circ 6'$;	$50^\circ 46'$
Hyperbole droite à la normale :	$50^\circ 30'$;	$53^\circ 44'$;	$50^\circ 26'$
	$2 H_{o.r} =$	$97^\circ 0'$	$98^\circ 50' \quad 101^\circ 12'$

4° L'orthose laminaire d'un vert clair associé à la pyrrhotine et aux cristaux d'oligoclase de Bodenmais en Bavière.

Des lames excessivement minces, parallèles à la base, n'offrent que quelques soufflures et quelques grains arrondis, à extinction irrégulière et imparfaite, avec des inclusions petites et fort rares, formées probablement d'albite.

Des plaques parallèles à g^1 montrent de nombreuses fentes rectilignes, faisant avec l'arête $g^1 p$ un angle d'environ 107 à 109 degrés et des inclusions très-étroites, à bords ondulés, sensiblement parallèles à l'arête $g^1 m$. Ces inclusions, qui croisent les fentes rectilignes sous un angle de 7 à 8 degrés, sont très-probablement dues à l'albite. Quant aux fentes rectilignes, elles semblent appartenir à un orthose analogue à celui de Fredriskswärn, dont le plan des axes optiques ferait avec la base un angle de 12 à 14 degrés. Cet orthose est vraisemblablement le même que celui dont j'ai indiqué, p. 448, la présence probable dans certains microclines.

macle classique de deux individus hémitropes autour de l'arête mm ; leur structure est peu homogène à travers p et à travers g^1 , mais l'albite y paraît rare et son extinction ne se fait pas très-nettement.

9° Une petite masse laminaire d'un vert clair, de Coromandel (collection de l'École des Mines), qui ressemble extérieurement à l'orthose verdâtre de Bodenmais. A travers des lames très-minces parallèles aux deux clivages p et g^1 , la structure est un peu ondulée, et les inclusions d'albite sont rares et très-étroites.

10° Les cristaux blancs, plus ou moins translucides, composés des formes $mg^1pa^1a^{\frac{1}{2}}b^{\frac{1}{2}}$, de l'île d'Elbe, maclés suivant la loi des échantillons de Carlsbad, et offrant la base de l'un des individus presque sur le même plan que la face a^1 de l'individu voisin, quoique les angles ph^1 et a^1h^1 diffèrent de près de 2 degrés. Des lames p très-minces montrent, au milieu d'une masse très-prédominante d'orthose, de petites inclusions d'albite disposées en chapelets horizontaux.

A travers g^1 , ces inclusions prennent la forme de filets longs et étroits dont l'extinction a son *maximum* dans une direction qui fait un angle de 19 degrés avec l'arête g^1p .

11° De grands cristaux d'un gris légèrement rosé, pénétrés de lamelles de mica noir et offrant un éclat nacré prononcé sur les surfaces du clivage basique, qui sont enchâssés dans un gneiss à très-gros traits, dont d'énormes bloes arrondis, provenant probablement des flancs du Canigou, sont descendus jusqu'aux bords du Tech, entre Amélie-les-Bains et Palalda, Pyrénées-Orientales. A travers des plaques très-amincies suivant p , l'extinction est ondulée, la structure peu uniforme, et une partie des grosses inclusions d'albite qui pénètrent l'orthose paraît être sans orientation fixe. A travers des plaques minces

particulier, normal à g^1 et faisant avec la base un angle de $73^\circ 13'$, clivage que j'ai retrouvé, avec un chatoiement argentin, sur quelques cristaux d'orthose, d'un blanc d'émail, de l'île d'Elbe.

6° Un beau cristal offrant la combinaison $mg^2 g^1 pa^1 b^{\frac{1}{2}}$, à clivages nets suivant p et g^1 , à faces verticales ternes et noirâtres, intérieurement incolore et transparent ou grisâtre par places, pénétré de pyrite, et trouvé à Tunaberg en Suède, avec les cristaux de lépolite. A travers des lames g^1 excessivement minces, on ne voit qu'une masse homogène, sans aucune trace d'albite, dont les axes optiques sont compris dans un plan coupant la base sous un angle de 1 à 2 degrés, le plus faible de ceux qui aient été observés jusqu'ici. M. Walmstedt a trouvé, dans des cristaux analogues de Tunaberg, 15,8 pour 100 de potasse et 0,32 de soude.

7° Un feldspath en larges lames rouges, fortement aventurinées, formant, avec de petites masses cristallines d'albite blanche, une roche trouvée par M. Nordenskiöld à Hammerfest, en 1858, à l'état de bloc erratique.

8° Le sanidine transparent de Rockeskyll et de Wehr dans l'Eifel, contenant de 2 à 4 pour 100 de soude (les échantillons limpides sur lesquels j'ai étudié autrefois les propriétés optiques biréfringentes et les modifications temporaires et *permanentes* qu'elles éprouvent par l'action de la chaleur en renferment 3,6 pour 100).

9° Le feldspath chatoyant qui constitue le principal élément de la syénite zirconienne de Fredrikswärn en Norwège et dans lequel les analyses accusent environ 7 pour 100 de soude.

Les lames basiques très-minces de ce feldspath ne montrent, au milieu d'une masse homogène, que quelques fentes et quelques soufflures parallèles à l'arête pg^1 , et parfois de très-petits points irréguliers sans extinction

optiques biréfringents, comme je l'ai indiqué dans mon dernier Mémoire intitulé : *Sur les propriétés optiques biréfringentes caractéristiques des quatre principaux feldspaths tricliniques* (¹).

On sait, en effet, que l'*albite* se présente non-seulement en cristaux isolés, mais aussi en masses laminaires qui se composent, en général, comme celles de l'oligoclase et du labradorite, de deux séries de lamelles d'épaisseurs très-variables, assemblées parallèlement à g^1 ; les bases des lamelles voisines forment entre elles des angles de $172^{\circ}50'$, alternativement rentrants et sortants, par suite de la rotation qu'une des séries a éprouvée autour d'un axe normal à g^1 , pendant que l'autre série restait fixe. Or, le clivage basique de la série prédominante fournit des plaques légèrement ondulées, qu'on peut rendre normales à g^1 et parfaitement transparentes, par un travail convenablement dirigé et un amincissement poussé très-loin. Ces plaques, soumises au microscope entre deux *Nicols* croisés, laissent généralement voir leur structure rubanée et, lorsque les lamelles des deux séries ont une largeur suffisante, l'extinction *maximum* s'y produit successivement suivant deux directions qui font entre elles un angle très-aigu de 7 à 8 degrés. La mesure exacte d'un aussi petit angle, toujours difficile par suite de l'incertitude que présente le moment précis du maximum d'obscurité dans chaque série de lamelles, devient impossible quand une de ces séries ne se compose plus que de bandelettes excessivement étroites et sans extinction nette; c'est ce qu'on observe notamment dans les *péristérites* du Canada, où l'on est souvent réduit à mesurer directement l'angle d'extinction des lamelles les plus larges ou de la masse dominante, avec l'arête pg^1 . Cette mesure peut alors fournir des nombres trop forts ou trop

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 5^e série, t. IV, 1875

de la surface S , normale au plan des axes optiques et à leur bissectrice aiguë, on peut substituer les suivants :

$$pS = 101^{\circ}0'; Sm = 120^{\circ}32'; Sg' = 164^{\circ}38' (^{\circ});$$

angle de la trace du plan des axes sur g' avec l'arête $g'p = 18^{\circ}48'$.

A travers des lames excessivement minces, parallèles à g' , l'extinction *maximum*, lorsqu'elle est uniforme et sans ondulations, fait avec l'arête $g'p$ un angle assez constant, voisin de 20 degrés.

Les nombres que j'ai trouvés avec la lumière blanche sont :

19°58' (moyenne) dans les cristaux transparents du Tyrol;
18°31' à 20°30' dans les cristaux macclés parallèlement à g' , naturels ou dédoublés, de Roc Tourné, près Modane en Savoie;

(¹) Dans mon *Mémoire sur les propriétés optiques des quatre principaux feldspaths tricliniques*, etc., je m'étais surtout proposé pour but de fournir aux minéralogistes et aux géologues des moyens simples de reconnaître l'albite, l'oligoclase et même le labradorite et l'anorthite, que l'attaque par les acides permet déjà de séparer des deux premières espèces. Les orientations du plan des axes optiques et de leurs bissectrices n'ont donc été données que d'une manière approximative, mais suffisante pour arriver à cette reconnaissance, et elles ont été rapportées à la lumière blanche des nuées. Il est en effet inutile d'employer une lumière monochromatique, pour l'albite et pour l'anorthite, dont les cristaux fournissent seuls des plaques parfaitement transparentes; car la grandeur de leurs dispersions *horizontale* et *tournante* est d'un ordre inférieur à celle des erreurs d'observation. J'ai trouvé dans l'albite du Tyrol, pour l'angle que la trace du plan des axes optiques sur g' fait avec l'arête pg' :

20°16' (rouge lithine);
19°56' (verre rouge);
19°39'? (jaune du sodium);
19°54' (lumière blanche);
20°16' (solution bleue cupro-ammoniacale).

Quant à l'oligoclase et au labradorite, ils ne fournissent jamais des plaques normales aux bissectrices, d'une transparence assez parfaite, pour qu'il y ait avantage à les examiner avec une lumière monochromatique.

séries de bandelettes se compose uniquement de filets très-étroits. Les nombres qu'elle m'a fournis sont :

0 à 1 degré sur les petits parallélipipèdes d'un gris verdâtre, associés au microcline rouge du beau granite antique d'Égypte;

0 à 2 degrés, sur des cristaux verdâtres, enchâssés dans la pyrrhotine de Tilasiuwuori en Finlande;

1°25' à 1°45', sur des cristaux d'un vert clair, de Bamle en Norwège;

1 à 2 degrés, sur un gros cristal blanc grisâtre, avec taches roses et verdâtres, d'Arendal en Norwège;

1°32' à 2°5', sur une belle masse laminaire transparente, de Mineral Hill en Pennsylvanie.

A travers des plaques excessivement amincies suivant le clivage g^1 , la trace du plan où se fait l'extinction, quelquefois presque parallèle à l'arête pg^1 , la coupe d'autres fois sous un angle de 6 à 7 degrés; mais cette extinction offre souvent des ondulations qui rendent difficile à saisir le moment précis de son maximum.

J'ai trouvé 1 à 3 degrés sur l'oligoclase verdâtre de granite rouge d'Égypte; 2°12' à 3°32' sur les cristaux d'un vert clair, de Bamle; 1°51' à 4°37' sur le gros cristal d'Arendal cité plus haut; 5° sur les cristaux verdâtres de Tilasiuwuori; 5° à 5°30' sur la *Pierre de Soleil* de Tvedestrand; 5°52', 6°25', 8°57' sur la masse transparente de Mineral Hill.

La surface normale au plan des axes et à la bissectrice *positive* peut donc, sans grande erreur, être regardée en général comme parallèle à l'arête obtuse pg^1 , et il n'y a aucun inconvénient à admettre ce parallélisme lorsqu'on veut obtenir une plaque destinée à l'observation des anneaux colorés et de la dispersion des hyperboles qui les traversent.

On remarque, dans certaines lames g^1 très-minces, provenant des cristaux verdâtres de Bamle et du gros cristal blanc grisâtre d'Arendal, des bandelettes étroites, hémitropes

2°37' à 3°5', dans une masse laminaire blanche, portant des cannelures fines sur les surfaces du clivage basique, de Telham, Massachusetts (communiquée par M. Em. Bertrand);

2°16' à 2°27', dans les cristaux à surface altérée, à masse intérieure vitreuse, extraits des porphyres de l'Esterel, département du Var.

Les lames parallèles à g^1 n'offrent en général qu'une extinction assez imparfaite et ondulée; l'arête g^1p coupe la direction où cette extinction paraît *maximum*, sous un angle de :

5°4' dans la variété rouge de Château-Richer;

4°56' à 5°22' dans la variété blanche de Telham;

2° à 5° et même 10 à 12 degrés dans les cristaux extraits du porphyre de l'Esterel.

Les deux derniers nombres ont été obtenus sur des lames excessivement minces et bien transparentes où l'extinction, quoique un peu ondulée, n'était pas assez imparfaite pour expliquer l'anomalie qu'ils présentent.

La seule différence qu'on puisse constater, entre des lames p et g^1 extraites d'échantillons rapportés à l'andésine et celles des oligoclases ordinaires, consiste donc en ce qu'il semble quelquefois exister, dans les premières, un écart un peu plus fort que dans les secondes, entre l'arête pg^1 et la trace, sur p et sur g^1 , d'un plan sensiblement normal aux axes optiques et à leur bissectrice *positive*. Par suite, il est impossible de distinguer optiquement l'andésine de l'oligoclase.

Le *labradorite*, lorsqu'il est peu ou point chatoyant, peut être reconnu, surtout à l'aide de lames amincies parallèlement à son clivage basique, ou mieux, redressées normalement à son clivage g^1 .

En effet, ses masses cristallines offrent presque toujours, dans la plus grande partie de leur étendue, deux séries de

bandelettes hémitropes, de largeurs différentes, où les directions de l'extinction *maximum* font entre elles un angle un peu plus fort que dans l'albite. Lorsque les bandelettes les plus étroites ont encore une largeur suffisante pour donner lieu, sous le microscope, à un obscurcissement complet de la lumière polarisée, l'angle total des deux extinctions est facile à déterminer; sa valeur, qui est la somme des angles propres à chacune des deux séries de bandelettes, est à peu près constante pour un même échantillon, quoique ses deux composants soient souvent fort inégaux; cette inégalité, bien plus marquée que dans l'albite, provient sans doute de ce que les plaques soumises aux observations sont rarement bien symétriques par rapport au plan d'hémitropie. Quand un des systèmes de bandelettes se réduit à de longs filets étroits, dont l'extinction ne peut plus être exactement appréciée, celle qu'on observe dans les bandelettes larges forme souvent avec l'arête pg^1 des angles beaucoup trop petits ou beaucoup trop grands.

Les valeurs moyennes que j'ai obtenues, pour l'angle total dont il vient d'être question, sur des masses laminaires du Labrador et de Finlande, ont oscillé entre $10^{\circ} 12'$ et $14^{\circ} 30'$; on peut donc admettre qu'à travers la base du labradorite, l'extinction *maximum* a lieu suivant une direction qui fait avec l'arête pg^1 un angle de $5^{\circ} 6'$ à $7^{\circ} 15'$.

Voici quelques-uns des nombres que j'ai trouvés pour cet angle, en opérant avec la lumière blanche des nuées :

$6^{\circ} 58'$ dans un échantillon d'un gris noir, chatoyant en vert bleuâtre, du Labrador;

$6^{\circ} 51'$ dans un labradorite gris clair, à beau chatolement bleu, du Labrador;

$6^{\circ} 11'$ dans un échantillon gris foncé, fortement chatoyant en jaune, du Labrador;

$5^{\circ} 54'$ et $7^{\circ} 15'$ dans des plaques extraites d'un échantillon gris verdâtre, faiblement chatoyant, de la paroisse de Lojo en Finlande;

5°42' et 6°55' dans un échantillon gris verdâtre, peu chatoyant, de la mine de fer d'Ojamo, paroisse de Lojo;

5°41' dans un échantillon gris clair, à chatolement jaune, du Labrador?

5°17' dans un échantillon gris de fumée, faiblement chatoyant en verdâtre, de la paroisse de Lojo.

A travers des lames fortement amincies suivant g^1 , les variétés du Labrador très-chatoyantes sont caractérisées par la présence de nombreuses lamelles brunes (oligiste?), translucides ou opaques, ayant la forme de tables hexagonales très-allongées suivant un de leurs côtés, et alignées, pour la plupart, parallèlement à l'arête g^1m . Les variétés de Finlande paraissent entièrement dépourvues de ces lamelles.

Des fentes régulières, parallèles au clivage basique, se voient en outre dans toutes les lames très-minces, et elles peuvent servir avantageusement de repères pour mesurer l'angle que l'extinction *maximum* fait avec l'arête g^1p .

Parallèlement à cette arête, quelques échantillons d'Ojamo offrent des bandelettes étroites, à structure fibreuse, qui peuvent être considérées comme hémitropes, soit autour d'un axe parallèle à la grande diagonale de la base, soit autour de l'arête pg^1 elle-même. Enfin, on rencontre quelquefois des fentes à bords éraillés, qui paraissent trop étroites pour correspondre à des lamelles hémitropes, et dont les unes s'inclinent d'*arrière en avant* de la forme primitive, en faisant un angle d'environ 19°45' avec l'arête g^1p (labradorite gris foncé, chatoyant en jaune, du Labrador), tandis que les autres s'inclinent d'*avant en arrière* en coupant cette arête sous un angle voisin de 33 degrés (labradorite à beau chatolement bleu, du Labrador).

Quant à l'extinction de la masse dominante, elle a lieu quelquefois d'une manière fort nette; d'autres fois, elle offre des ondulations plus ou moins prononcées, et son

maximum est alors difficile à fixer d'une manière précise. Les variétés que j'ai examinées m'ont pourtant permis de reconnaître qu'elles se divisaient en deux catégories, l'une, où l'angle du plan d'extinction maximum est voisin de 27 degrés, l'autre, où cet angle est plus faible et se rapproche de 20 degrés, comme dans l'albite.

A la première catégorie appartient la variété d'un gris foncé, très-fortement chatoyante en jaune, du Labrador, dont il a été question p. 483 et qui m'a fourni les meilleures plaques normales à la bissectrice aiguë, étudiées dans mon Mémoire de 1875. Son extinction *maximum* a lieu à $26^{\circ}41'$ ou $28^{\circ}46'$ de l'arête $g^1 p$.

Dans la seconde catégorie se rangent les autres variétés du Labrador ou de Finlande citées précédemment.

En observant plusieurs plages sur une même plaque, j'ai trouvé en moyenne :

$17^{\circ}35'$ à $18^{\circ}41'$, sur le labradorite gris clair, à beau chatolement bleu, du Labrador;

$19^{\circ}15'$ à $19^{\circ}36'$, sur le labradorite gris verdâtre, faiblement chatoyant, de la paroisse de Lojo, en Finlande;

$16^{\circ}9'$ à $18^{\circ}21'$, sur le labradorite gris verdâtre peu chatoyant, de la mine d'Ojamo, paroisse de Lojo;

$15^{\circ}45'$ à $21^{\circ}45'$ sur le labradorite gris clair, à chatolement jaune, à extinction ondulée et très-inégale, du Labrador?

$18^{\circ}30'$ à $20^{\circ}10'$, sur des lames minces extraites d'un échantillon d'Ojamo différent du précédent (¹). Ces lames sont décou-

(¹) Dans mon *Mémoire sur les propriétés optiques biréfringentes caractéristiques des quatre principaux feldspaths tricliniques*, etc., j'avais admis pour plus de simplicité, dans le labradorite, que la surface d'une plaque destinée à l'observation de l'écartement et de la dispersion des axes optiques se trouvait suffisamment normale à leur plan et à leur bissectrice aiguë, lorsqu'elle était parallèle à l'arête *obtus* pg^1 et inclinée de 124 degrés sur p , de $149^{\circ}20'$ sur g^1 et de $129^{\circ}5'$ sur t . Cependant, l'orientation de cette surface serait en général meilleure, si elle faisait des angles d'environ 124 degrés avec p , $148^{\circ}36'$ avec g^1 , $135^{\circ}6'$ avec t , et la trace

pées en larges bandes uniformes par des bandelettes étroites, remplies de fibres longitudinales parallèles à l'arête pg' , avec laquelle la direction de leur extinction *maximum*, qui a lieu dans le même sens que celle de la masse principale, fait un angle de $11^{\circ}30'$ à $13^{\circ}2'$.

Les résultats qui viennent d'être rapportés montrent que les plaques de labradorite parallèles au clivage g' ne peuvent pas *toujours* être distinguées des lames analogues d'albite. Le chatoiement plus ou moins prononcé qui se manifeste, dans une direction voisine de ce clivage, à la fois sur les labradorites d'Ojamo et de Lojo et sur certaines *péristérites* du Canada, vient encore ajouter à l'incertitude. On peut donc dire qu'en dehors des procédés chimiques, l'examen des lames minces parallèles à la base ou normales à g' , et surtout la recherche de la position de la bissectrice aiguë et de la dispersion des axes optiques permettent seuls d'acquérir une certitude complète sur la nature des deux substances.

L'*anorthite*, même en cristaux transparents du Vésuve, paraît posséder une structure beaucoup plus hétérogène que les autres feldspaths tricliniques.

Dans les échantillons composés de deux systèmes de bandelettes hémitropes, j'ai rarement vu ces deux systèmes posséder des épaisseurs égales et, plus rarement encore, offrir le même angle d'extinction à droite et à gauche de leur plan d'assemblage, malgré le soin avec lequel les plaques produites par le clivage basique avaient été rendues aussi normales que possible à g' .

Les différences d'un angle à l'autre sont souvent énormes, surtout dans les plaques restées parallèles à la base du système dominant, et l'un d'eux peut n'être que la moitié

sur p , dirigée d'arrière en avant, coupant l'arête pg' sous un angle de $7^{\circ}15'$ et sa trace sur g' faisant avec la même arête un angle de $11^{\circ}15'$.

de l'autre. Leur somme varie aussi beaucoup, et on la trouve oscillant entre 57 et 74 degrés.

Lorsqu'une masse uniforme est traversée par des bandelettes filiformes verticales, sans action appréciable sur la lumière polarisée, l'angle du plan d'extinction *maximum* de cette masse, avec l'arête pg^1 , paraît en général plus constant.

Des plaques extraites parallèlement à la base de quelques échantillons, provenant surtout de localités suédoises, ne laissent voir au contraire que de larges bandes transversales estompées, dues probablement à l'interposition dans la masse d'un grand nombre de bandelettes, hémitropes autour d'un axe parallèle à la grande diagonale de la base et visibles sur le clivage g^1 ; elles ne fournissent donc qu'une extinction très-ondulée et des plus imparfaites.

Voici, en moyenne, les principales valeurs que j'ai trouvées pour l'angle que la trace du plan où a lieu l'extinction maximum, à travers diverses plaques rendues plus ou moins exactement normales à g^1 , fait avec l'arête pg^1 :

20° 15' bandelettes étroites.....	} dans une lame à belles bandelet- tes hémitropes, de la Somma.
42° 36' bandelettes larges.....	
<u>62° 51'</u> somme des deux angles d'extinction..	
38° 41'; 30° 7' bandelettes filiformes.....	} dans deux lames assez homogè- nes, extraites d'un cristal de la Somma.
33° 24'; 35° 55' bandelettes larges.....	
<u>72° 5'; 66° 2'</u> somme des deux angles d'ex- tinction.....	

30° 32'; 35° 37', masse uniforme de deux lames extraites du même cristal.

32° 10' à 35° 40'; 35° 22' à 38° 52', masse assez uniforme de lames tirées d'un gros cristal de la carrière de calcaire de Højden, en Suède.

26°50'; 32°10'; 34°43' bandelettes étroites,
 30°59'; 27°59'; 28°20' bandes larges,
 57°49'; 60° 9'; 63° 3' somme des deux an-
 gles d'extinction,

dans des lames
 fournies par un
 échantillon cris-
 tallin, d'un blanc
 légèrement ver-
 dâtre, facile-
 ment attaquable
 par les acides,
 recueilli comme
labradorite par
 M. Nordenskiöld,
 à Bjernå en Fin-
 lande.

Les plaques très-minces taillées parallèlement à g^1 , sur des cristaux de la Somma ou de l'île Saint-Paul, n'offrent que des fentes parallèles au clivage p . Le plan d'extinction *maximum* y fait, avec l'arête pg^1 , un angle variant de 33°7' à 46°40'. Les moyennes des nombres observés sont : 37°51'; 40°29'; 41°54', sur trois lames de la Somma ;

35°22', sur une lame tirée d'un cristal rapporté de l'île Saint-Paul par M. Velain, membre de l'expédition pour l'observation du passage de Vénus.

De gros cristaux blancs, translucides, dont les formes dominantes sont m , g^1 , t , p , $a^{\frac{1}{2}}$, $c^{\frac{1}{2}}$, $b^{\frac{1}{2}}$, et qu'on trouve associés à des cristaux de pyroxène vert et à du calcaire lamellaire, à la carrière de Höjden en Suède, offrent, dans plusieurs directions, des fentes dont les plus nombreuses et les plus nettes sont parallèles au clivage basique, et des bandelettes étroites, s'inclinant d'*arrière en avant* ⁽¹⁾ et hémitropes autour d'un axe parallèle à la grande diagonale de la base. L'extinction de ces bandelettes a lieu à peu près simultanément avec celle de la masse. L'angle que leur trace sur g^1 fait avec l'arête pg^1 a été trouvé en moyenne de 18°48' ⁽²⁾.

(¹) L'orientation de ces bandelettes et de celles dont j'ai signalé l'existence dans certains oligoclases, p. 480, suppose que les cristaux d'anorthite et d'oligoclase, d'albite et de labradorite, sont toujours placés avec leur angle $pg^1 > 90^\circ$ à la droite de l'observateur, comme je l'ai indiqué dans le 1^{er} volume de mon *Manuel de Minéralogie*.

(²) Cet angle correspondrait à $po^1 = 18^\circ 5'$, o^1 étant une modification

Le plan d'extinction de la masse et des bandelettes hémitropes qui la sillonnent coupe l'arête $g^1 p$ sous un angle d'environ :

$24^\circ 36'$ (nombre anomal, observé sur une seule lame) ;

$32^\circ 40'$ (nombre ayant à peine varié de 1 degré sur plusieurs lames).

L'échantillon cristallin, blanc verdâtre, de Bjernå, offre aussi des lamelles étroites hémitropes, analogues aux précédentes ; mais leur intersection avec g^1 n'est inclinée sur l'arête $g^1 p$, d'après la moyenne d'un grand nombre d'observations concordantes, que de $13^\circ 33'$, angle très-voisin de celui que j'ai trouvé sur l'Esmarkite de Bamle.

L'extinction de la lumière polarisée, à travers ces bandelettes et à travers la masse qu'elles découpent en larges bandes parallèles entre elles, a lieu tantôt presque simultanément, tantôt successivement, et dans le même sens.

Les moyennes obtenues, à l'aide de plusieurs plaques, sont :

$31^\circ 35'$ à $36'$ (extinction simultanée d'une masse rubanée et des bandelettes hémitropes qui la traversent).

$27^\circ 15'$; $29^\circ 28'$, pour les bandes larges, appartenant à la masse principale d'une plaque très-mince ;

$34^\circ 5'$; $35^\circ 49'$, pour les bandelettes hémitropes qui traversent cette masse.

Quoi qu'il en soit de l'impossibilité où l'on se trouve de fixer, avec quelque exactitude, l'angle que le plan d'extinction *maximum* des différentes variétés d'anorthite fait avec l'arête pg^1 , soit à travers des lames parallèles au clivage p ou redressées normalement à g^1 , soit à travers des lames parallèles à g^1 , on voit que cet angle est toujours plus grand que dans tous les autres feldspaths tricliniques.

inconnue jusqu'ici, mais voisine de la forme $o^{\frac{7}{2}}$ observée sur les cristaux du Vésuve.

Ses oscillations sont en effet généralement comprises : à travers la base, entre 20 et 42 degrés pour les cristaux de la Somma et de Höjden, entre 27 et 35 degrés pour la variété laminaire blanc verdâtre de Bjernå; à travers g^1 , entre 33 et 46 degrés (cristaux de la Somma et de l'île Saint-Paul), entre 25 et 32 degrés (cristaux de Höjden et masse laminaire de Bjernå). De plus, les bandelettes hémitropes, visibles à travers g^1 , et s'inclinant sur l'arête g^1p d'environ $18^\circ 48'$ dans les cristaux de Höjden et de $13^\circ 33'$ dans l'échantillon cristallin de Bjernå, paraissent jusqu'ici caractéristiques de l'anorthite.

Il est donc certain que l'examen microscopique, dans la lumière polarisée, de lames excessivement minces, parallèles aux clivages principaux p et g^1 , fournit des indications qui, appuyées d'ailleurs sur celles d'un simple essai par les acides, permet de reconnaître facilement les cristaux imparfaits ou les masses laminaires d'anorthite, assez fréquentes dans les roches de la Scandinavie.

J'ai eu, pour ma part, l'occasion de m'en assurer, sur un *microcline* gris, accompagné de pyroxène fibro-lamellaire verdâtre, que M. Nordenskiöld m'avait remis comme une anorthite de Born en Wernland (voir p. 440); sur le soi-disant *labradorite* blanc verdâtre de Bjernå, dont il vient d'être question et qui offre l'association, fort rare et à peine connue jusqu'ici, de gros cristaux imparfaits d'anorthite avec des noyaux de quartz légèrement enfumé; sur une *eukrite* à très-grands traits, recueillie par M. Nordenskiöld à Hammerfest comme hypérite, et sur une autre *eukrite* ayant quelque analogie avec la précédente, mais composée d'éléments moins gros et provenant de Rådmansön, près de Stockholm ⁽¹⁾; enfin, sur

(¹) Description chimique et minéralogique de l'eukrite de Rådmansön en Upland; *Thèse inaugurale* de Waldemar Öberg (en suédois), Upsal, 1872.

plusieurs parallélipipèdes de clivage d'un gris noirâtre, ayant environ 2 à 3 centimètres de longueur et 1 centimètre à 1 centimètre $\frac{1}{2}$ d'épaisseur, qui ont été rapportés autrefois par Giesecke, comme *labradorite* du Groënland, et qui se trouvent actuellement sous ce nom dans la collection du British Museum (¹).

(¹) Des plaques excessivement minces, taillées parallèlement au clivage basique des parallélipipèdes rapportés du Groënland par Giesecke, offrent deux séries de bandes hémitropes, les unes larges, pénétrées de filets longitudinaux qui rendent leur extinction un peu ondulée, les autres plus étroites et à bonne extinction. Elles sont pénétrées par des grains noirs, opaques, dont la section semble généralement appartenir à des cristaux de fer oxydulé, et par de nombreuses inclusions, à contours irréguliers et très-déchirés, d'une matière transparente, fendillée, très-biréfringente, qui, sous le microscope, paraît entourée d'une sorte de *pénombre*. Cette pénombre atteint son *maximum* d'extinction, bien avant la masse des bandes larges, lorsqu'on cherche à produire celle-ci entre les Nicols croisés du microscope. On obtient en effet l'obscurcissement le plus complet possible, dans la pénombre et dans les bandes des deux séries, lorsque le plan de séparation de ces bandes fait avec la section principale du Nicol inférieur des angles d'environ :

10° à 11° (11° 40' moyen.) pour la pénombre.....	} dans un sens ;
21° à 28° (25° 7' moyen.) pour les bandes larges...	
20° à 26° (23° 23' moyen.) pour les bandes étroites, dans le sens contraire.	

A travers des plaques excessivement amincies suivant le second clivage g^1 , on voit des fentes parallèles à p et des bandelettes très-étroites, hémitropes autour de la grande diagonale de la base, arrivant à l'extinction dans le même sens que la masse où elles sont enchâssées, mais en général *avant* et très-rarement *après* cette masse. Ces bandelettes font un angle de 8 à 10 degrés (8° 27' moyen.) avec l'arête pg^1 . Leur extinction *maximum* et celle de la masse se produisent dans deux directions inclinées sur la même arête de :

20° à 31° (27° 47' moyen.), bandelettes observées sur 5 plaques;
28° à 36° (32° 55' moyen.), masse des 5 plaques précédentes;
32° à 38° (35° 30' moyen.), bandelettes observées sur 2 plaques;
21° à 33° (26° 19' moyen.), masse des 2 plaques précédentes.

Les nombres ci-dessus et la présence des bandelettes hémitropes, visibles à travers g^1 , semblent prouver que les échantillons du British Museum sont bien de l'*anorthite* et non du *labradorite*, comme l'avait cru Giesecke. Il est vrai que les bandelettes analogues observées sur les cristaux blancs de Höjden en Suède (p. 488) coupent l'arête pg^1 sous un angle beaucoup

L'eukrite de Hammerfest se compose de larges masses laminaires d'un *augite* brun et de plaques d'anorthite, d'un blanc grisâtre, offrant, à travers des lames excessivement amincies suivant leur base, deux séries de bandelettes hémitropes de largeurs différentes. J'ai trouvé en moyenne, sur une de ces lames, pour l'angle que la direction où se produit l'extinction maximum dans les deux séries fait avec l'arête pg^1 :

29° 7' 30" bandelettes étroites,

24° 22' 30" bandelettes larges,

53° 30' somme des deux angles d'extinction.

La même arête coupe la direction où l'extinction *maximum* a lieu, à travers une lame parallèle au clivage g^1 , sous un angle moyen de 32° 7' 30".

Une analyse de M. Pisani a donné, pour la composition de l'anorthite de Hammerfest :

Silice.....	46,80
Alumine.....	35,20
Chaux.....	14,70
Magnésie.....	0,73
Potasse et soude.....	1,76
Perte au feu.....	1,62
	<u>100,81</u>

Dans l'eukrite de Rådmansön, l'élément pyroxénique, d'un brun foncé, doit être rapporté, d'après ses clivages et ses caractères optiques, à une véritable *diallage*. M. Öberg

plus grand que celles dont il est ici question ; mais les échantillons de Bjernå (p. 489) et ceux d'Esmarkite montrent que cet angle est loin d'être constant dans les diverses variétés d'anorthite.

Ce qui donne surtout de l'intérêt aux parallélipèdes provenant de Giesecke, c'est que j'ai rencontré sur une des plaques g^1 soumises au microscope, une plage qui offre un assemblage confus de petites baguettes d'anorthite, traversé par des inclusions opaques et transparentes, d'où résulte une structure tout à fait analogue à celle de certaines parties vi-

l'avait regardé comme un hypersthène alumineux, d'après une analyse qui lui a fourni : Si 44,12 Mg 20,34 Ca 8,73 Fe 4,04 Mn 0,26 Fe 6,45 Al 11,90 H 4,72 = 100,56 (aucun hypersthène connu ne contient une aussi forte proportion de chaux).

L'élément feldspathique est une anorthite grisâtre, assez semblable à celle de Hammerfest, et montrant comme elle, à travers des lames très-minces parallèles à sa base, deux séries de bandelettes hémitropes de largeurs différentes.

Dans chacune de ces séries, la direction de l'extinction *maximum* coupe l'arête pg^1 sous des angles moyens de :

34° 27' 30"	bandelettes étroites,
26° 35'	bandes larges,
<hr/>	
61° 2' 30"	somme des deux angles d'extinction.

L'angle avec la même arête est d'environ 34° 30', pour l'extinction qui a lieu à travers des lames g^1 excessivement minces.

Une analyse de M. Öberg a donné, pour la composition de l'anorthite de Rådmansön :

Silice.....	43,89
Alumine.....	34,82
Oxyde ferrique.....	0,70
Chaux.....	18,63
Magnésie.....	0,45
<hr/>	
A reporter...	98,49

treuses des grosses masses *météoriques* d'Ovifak, rapportées par M. Nordenskiöld, et où l'analyse accuse la présence d'une grande quantité d'anorthite. On est donc amené à se demander si ce ne serait pas de ces masses ou de masses analogues que Giesecke aurait détaché ses échantillons pendant les voyages qu'il fit au Groënland de 1806 à 1813. Grâce à l'obligeant concours de M. Nev. Maskelyne et à ses propres recherches, cette question pourra peut-être recevoir une réponse dans un avenir plus ou moins prochain.

	Report...	98,49
Soude.....		1,47
Potasse.....		0,17
Perte au feu.....		0,69
		<hr/> 100,82

La *lépolite* est, comme on l'a admis jusqu'ici, une anorthite plus ou moins altérée à la surface. Des cristaux engagés dans la pyrrhotine de Tunaberg en Suède m'ont fourni des lames minces, parallèles au clivage basique, qui offrent au microscope, entre deux Nicols croisés, tantôt les larges bandes transversales *estompées*, à extinction très-ondulée, qu'on rencontre dans l'anorthite de Höjden, tantôt une masse à plages assez homogènes, traversées par quelques bandelettes verticales, très-étroites, hémitropes autour d'un axe normal à g^1 . La direction où a lieu l'extinction maximum fait avec l'arête pg^1 un angle d'environ :

34° 7' 30" dans la masse dominante découpée en larges bandes parallèles ;

24° 52' 30" dans les bandelettes étroites, hémitropes.

Le même angle a été trouvé, en moyenne, de 25° 37' 30" sur une lame p , passablement homogène, provenant d'un cristal engagé dans une masse saccharoïde verdâtre, pénétrée de pyrrhotine, de Lojo en Finlande; cette lame n'est traversée que par deux systèmes de fentes situés à 94 degrés l'un de l'autre et probablement parallèles aux faces g^1 et h^1 .

Le clivage g^1 du cristal de Lojo m'a fourni des plaques minces divisées en deux séries de bandelettes de largeurs différentes, sensiblement parallèles à l'arête pg^1 , et traversées par des fentes obliques, assez régulières, orientées à peu près suivant l'intersection $g^1 a^1$. L'extinction *maximum* se fait, dans les deux systèmes de bandelettes, sui-

vant une direction qui coupe, en moyenne, l'arête pg^1 sous des angles de :

14°22'30" bandelettes étroites,
27°30' bandelettes larges.

M. Walmstedt a publié ⁽¹⁾ l'analyse suivante de l'anorthite de Tunaberg :

Silice	43,88
Alumine	36,28
Oxyde ferrique	0,19
Oxyde manganique	0,13
Chaux	19,20
	<hr/>
	99,68
Densité	2,753

L'*Esmarkite* laminaire d'un vert bleuâtre, de Bamle en Norwége, que j'ai décrite il y a quelques années, comme une anorthite riche en silice ⁽²⁾, offre, à travers son clivage basique, deux séries de bandelettes hémitropes de largeurs très-différentes dont l'extinction *maximum*, généralement très-nette pour la série *large*, est très-imparfaite pour la série *étroite*.

L'angle que la trace du plan d'extinction sur p fait avec l'arête pg^1 varie notablement avec les échantillons, et il m'a toujours paru plus ou moins inégal dans les deux systèmes de bandelettes, malgré le soin avec lequel on a cherché à amincir la plupart des plaques, en les conservant normales à g^1 . Les moyennes d'un très-grand nombre d'observations, faites sur une dizaine de lames très-minces, montrent que ce sont tantôt les bandelettes les plus étroites,

⁽¹⁾ *Mineral-analytiska Studier*, par MM. Edvard Walmstedt et Emil Skölberg; Upsal, 1849.

⁽²⁾ *Annales de Chimie et de Physique*, 4^e série, t. XVIII, année 1869.

tantôt les plus larges, dont l'extinction a lieu sous le plus grand angle. Ces moyennes ont offert les variations suivantes :

Bandelettes étroites.

14°52'; 19°32'; 20°51'; 22°37'; 23°28'; 23°55'; 24°55'; 25°31'; 32°37'; 35°

Bandelettes larges.

31°52'; 23°8'; 26°38'; 26°15'; 26°28'; 29°12'; 25°32'; 31°39'; 18°30'; 15°
 46°44'; 42°40'; 47°29'; 49°2'; 49°56'; 53°7'; 50°27'; 57°10'; 51°7'; 50°
 somme des deux angles d'extinction.

Les lames excessivement amincies parallèlement au clivage g^1 sont en général sillonnées par des fentes nettes correspondant au clivage p , et par des bandelettes étroites, hémitropes autour d'un axe parallèle à la grande diagonale de la base; ces bandelettes s'inclinent d'*arrière* en *avant*, et elles tracent sur g^1 des lignes qui font avec l'arête g^1p un angle de

$$\left\{ \begin{array}{l} 13^\circ 58' \\ 166^\circ 2' \end{array} \right. \left(\text{La forme connue } o^{\frac{1}{2}} \text{ donne } p o^{\frac{1}{2}} = \left\{ \begin{array}{l} 168^\circ 40' \\ 11^\circ 20' \end{array} \right. \right).$$

L'extinction *maximum* des bandelettes hémitropes apparaît, tantôt *avec*, tantôt *après* celle de la masse qu'elles découpent en bandes assez larges. Dans le dernier cas, l'angle que la trace sur g^1 du plan d'extinction maximum des larges bandes fait avec l'arête g^1p s'abaisse d'une manière anormale.

Cet angle, observé à travers vingt-trois plaques très-minces plus ou moins transparentes, à structure plus ou moins homogène, et à extinction plus ou moins parfaite, a fourni les valeurs suivantes :

23°35'?; 27°45'; 27°52'; 29°19'; 30°21'; 31°0'; 31°15';
 31°45'; 31°53'; 31°56'; 32°12'; 32°27'; 32°30'; 32°53';
 32°54'; 33°20'; 34°0' (lames composées de deux séries de bandes à extinction simultanée).

A $37^{\circ}30'$ de cette arête, apparaît l'extinction *maximum* de la masse, dont l'homogénéité est assez parfaite.

La *pyrrholite* de Tunaberg, qui se présente en masses laminaires d'un rose violacé, de petites dimensions, paraît à peine différente de la polyargite ; cependant sa structure est moins homogène. Des lames basiques très-minces n'éteignent la lumière polarisée qu'imparfaitement et par places, suivant une direction qui fait avec l'arête pg^1 un angle variant de 25 à 34 degrés.

Des lames très-amincies suivant g^1 offrent à l'intérieur les fentes ordinaires, parallèles au clivage p , et celles qui correspondent aux bandelettes hémitropes, excessivement étroites, de la polyargite.

L'*amphodélite* violacée de Tunaberg est une troisième substance analogue aux deux précédentes, mais qui semble résulter d'une altération plus profonde de l'anorthite. Quoique la cassure transversale ait un éclat cireux, elle possède encore un clivage net et assez facile, parallèlement auquel on peut obtenir des lames minces tendres à user, en grande partie transparentes, et à structure hétérogène. Au milieu d'une masse microcristalline, à peu près monoréfringente, et traversée par quelques fentes rectilignes qui paraissent correspondre au second clivage difficile g^1 , on observe des plages biréfringentes plus ou moins étendues. Dans ces plages, l'extinction *maximum* tantôt nette, tantôt très-ondulée par suite de la présence de larges bandes *estompées*, analogues à celles de quelques lames d'anorthite de Höjden, se manifeste suivant une direction qui fait avec les fentes intérieures un angle variant de 22 à 34° et même à 42 degrés. Ces bandes estompées indiquent d'ailleurs que le clivage net de l'amphodélite correspond au clivage basique de l'anorthite.

notable, un acide gazeux bien connu, l'acide carbonique, congénère inséparable de l'alcool dans la fermentation vineuse, et dont le rôle a une importance que j'ai, le premier, signalée (dans mon *Traité*, 1874, p. 103).

Ces matières ont-elles une influence appréciable sur la densité du produit de la distillation des vins ? C'est ce que j'ai examiné, comme je vais en rendre compte.

III. — INFLUENCE DES ALCOOLS.

Jusqu'à présent nous ne possédons aucune donnée numérique précise de la quantité de ces alcools ; mais il paraît certain que cette quantité n'atteint pas le dix-millième de l'alcool ordinaire. La différence de densité de ces alcools avec cet alcool est assez faible pour n'être aucunement appréciable dans les proportions où les vins en contiennent. C'est ce que l'expérience confirme.

J'ai ajouté, dans des liquides alcooliques formés d'alcool ordinaire et d'eau pure, une quantité de ces alcools égale au millième de l'alcool ordinaire. Dans aucun cas, je n'ai pu apprécier la moindre différence. Voici les résultats :

*Densité des liquides composés d'alcool ordinaire et d'eau pure
(à + 15°).*

	A 10 centièmes.	A 20 centièmes.	A 30 centièmes.
Sans addition	0,986691	0,976301	0,965689
Avec 1 millième d'alcool propylique.	0,986692	0,976304	0,965687
Avec 1 millième d'alcool amylique..	0,986690	0,976303	0,965686
Avec 1 millième d'alcool butylique..	0,986694	0,976296	0,965688

Il est donc bien certain que ces alcools ne peuvent apporter aucun trouble dans l'évaluation de la densité alcoolique du produit de la distillation des vins (¹).

(¹) J'ai employé des alcools obtenus par distillation fractionnée d'une

V. — INFLUENCE DE L'ALDÉHYDE ÉTHYLIQUE $C^2H^4O^2$.

Ce composé existe fréquemment dans les vins; on peut dire *toujours* dans ceux qui ont subi des aérages nombreux (soutirages, etc.), et dont l'acide carbonique a presque entièrement disparu. L'absorption de l'oxygène de l'air, devenue très-facile, occasionne presque immédiatement une formation d'aldéhyde. On peut constater aisément sa présence en agissant comme je l'ai indiqué dans mon *Traité des vins* (2^e édition, p. 93).

L'aldéhyde a une densité de 0,790 à $+18^{\circ}$; 0,800 à zéro. C'est presque exactement la densité de l'alcool. Il est donc impossible de trouver une différence tant soit peu notable entre un liquide alcoolique pur et le même liquide additionné d'une proportion d'aldéhyde, même très-supérieure à celle dont les vins les plus oxydés peuvent être chargés. Il m'a semblé tout à fait inutile de faire une seule expérience à ce sujet.

Rien n'annonce jusqu'à présent l'existence d'autres aldéhydes. Même en supposant cette existence, qui est assez vraisemblable, il est bien certain que la proportion de ces corps est très-faible. Je ne crois pas devoir m'y arrêter.

VI. — INFLUENCE DES ACIDES ACÉTIQUE, PROPIONIQUE, ETC.

Nous arrivons à une catégorie de substances dont le rôle n'est plus aussi négligeable. Les acides $C^nH^nO^2$ existent dans les vins. L'acide acétique y est très-fréquent; son existence paraît même inévitable à quelques chimistes; il serait un résultat nécessaire de la fermentation elle-même et non de l'oxydation successive de l'alcool. Cette opinion me paraît mal fondée; mais il est impossible de lui refuser toute vraisemblance, et en tout cas il faut bien le dire, que ce soit par l'une ou par l'autre cause, les vins

Une telle erreur est inadmissible. Elle suffirait à expliquer les défauts, jusqu'ici vaguement entrevus, de la méthode de titrage alcoolique recommandée par Gay-Lussac, la distillation. Elle obligerait à abandonner cette méthode si les vins contenaient souvent une dose d'acide égale à celle qui nous occupe. Elle justifierait presque à elle seule, et *a priori*, la préférence attribuée à l'ébullioscope Vidal-Malligand par le Rapport à l'Académie.

Mais cette erreur soulève deux questions :

1° Les vins renferment-ils, non pas fréquemment, mais de temps en temps, une dose d'acide acétique égale au $\frac{1}{10}$ du volume de l'alcool, ce qui est moins du $\frac{1}{5}$ du poids $\frac{1}{9,3147}$?

2° La distillation fait-elle passer tout cet acide avec l'alcool dans la première moitié du liquide qu'elle produit ?

Sur la première question, nous pouvons répondre : oui, les vins renferment assez souvent une dose d'acide égale à celle dont nous parlons. Il n'est même pas très-rare de trouver, non pas dans des vins altérés, oxydés, mais dans des vins de qualité très-supérieure, une dose de $1 \frac{1}{2}$ dixième (au lieu de $\frac{1}{10}$) du volume de l'alcool, ce qui est moins du $\frac{1}{5}$ du poids $\frac{1}{4,9235}$.

J'ai eu plusieurs fois dans les mains des vins de diverses régions, de France et d'Espagne, contenant cette dose d'acide. Elle est sensible au goût, et même à l'odorat, quand les vins sont vieux; elle ne l'est pas dans certains vins jeunes, alcooliques et savoureux, de haute qualité.

Sur la deuxième question, nous pouvons affirmer, *a priori*, que la distillation poussée au tiers, ou même à la moitié du volume du vin, suivant le conseil de Gay-Lussac, ne fait certainement pas vaporiser la totalité de l'acide acétique avec la totalité de l'alcool, mais nous ne pouvons rien

fluence de cet acide acétique sur l'exactitude du titrage alcoolique fondé sur les densités.

Voici d'abord les résultats obtenus avec des vins naturels sans aucune addition.

I. — Vins rouges.

1° *Vin de Carcassonne à 0^{fr},60 le litre dans le commerce de détail à Paris.*

Fractions de 50 ^{cc} du produit de distillation	Densités à + 15°	Richesse alcoolique.	Acidité en acide acétique C ⁴ H ⁴ O ⁴ (par litre).
1.	0,92905	53	0,540
2.	94480	44,5	1,067
3.	96120	33,67	1,173
4.	97190	24,2	1,387
5.	98230	14,0	1,493
6.	98850	8,5	1,544
7.	99487	3,5	1,589
8.	99750	1,67	1,652
9.	99960	0,32	1,733
10.	99986	0,01	1,813
11.	1,00012	»	1,920
12.	»	»	2,006
13.	»	»	2,134
14.	»	»	2,672

Les dix premières fractions alcooliques réunies essayées à l'ébullioscope donnent 9^c,5.

La teneur en acide acétique est à très-peu près 1^{er},399 par litre ou 0,6995 dans les dix fractions; 0^{er},6995 représentent 0^{cc},6513. On a donc, la densité moyenne des dix fractions étant 0,976958,

1000 ^{cc}	du liq. hydro-alcoolique.	pèsent	976,958 ^{gr}
1,3026	d'acide acétique		1,399
<hr/>			<hr/>
998,6974	du liq. hydro-alcoolique pur.		975,559

correspondant à 19,32.

La densité de ce liquide pur est donc $\frac{975,559}{998,697} = 0,9766$,
ce qui représente $19^{\circ},67$; l'alcoomètre indique $19,6$.

La diminution du titre produite par l'acide acétique
est ainsi

$$\frac{0,35}{19,67} = \frac{1}{56,20} = \frac{0,1779}{100,000}.$$

2° *Vin des environs de Chagny (Bourgogne) à 1^{re},20
le litre à Paris.*

Portions de 50 ^{cc} du produit de distillation	Densités à + 15°	Richesse alcoolique.	Acidité en acide acétique C ⁴ H ⁴ O ⁴ (par litre).
1.	0,92074	56,93	0,820 ^{5r}
2.	93982	47,32	0,947
3.	95703	36,76	1,036
4.	96985	26,85	1,098
5.	98023	15,97	1,109
6.	98901	7,92	1,143
7.	99422	3,98	1,164
8.	99752	1,67	1,185
9.	99941	0,39	1,202
10.	99992	0,05	1,218
11.	1,00011	»	1,254
12.	»	»	1,298
13.	»	»	1,340
14.	»	»	1,385
15.	»	»	1,434
16.	»	»	1,482
17.	»	»	1,526
18.	»	»	1,567
19.	»	»	1,614

Les dix premières densités donnent une moyenne de
0,974875, représentant 21,477.

L'acide moyen est, pour les mêmes fractions, 1^{er},092 par litre, ce qui conduit à :

1000 ^{cc}	du liquide distillé pèsent.	974,775 ^{gr}
1,0168	d'acide acétique.	1,092
<hr/>		<hr/>
999,9832	du liq. hydro-alcoolique pur. . .	973,683

La densité de ce liquide est $\frac{973,863}{998,9832} = 0,974674$.

Cette densité correspond à 21,570, dont la moitié est 10,785.

L'alcoomètre indique 10,7; l'ébullioscope 10,6.

La diminution du titre est $\frac{0,093}{21,570} = \frac{1}{23,19} = \frac{0,4311}{100,000}$

ou un peu moins de $\frac{1}{2}$ centième.

3° *Vin de Bordeaux* (Podensac).

Fractions de 50 ^{cc} du produit de distillation.	Densités à + 15°.	Richesse alcoolique.	Acidité en acide acétique C ⁴ H ⁴ O ⁴ (par litre).
1.	0,92817	53,35	0,453
2.	0,94486	44,02	548
3.	0,95916	34,60	637
4.	0,97007	25,22	725
5.	0,97969	15,61	814
6.	0,98772	8,37	903
7.	0,99478	2,94	989
8.	0,99737	1,16	1,077
9.	0,99878	0,28	1,166
10.	0,99909	0,106	1,255
11.	0,99993	0,046	1,340
12.	1,00012	"	1,429
13.	"	"	1,518
14.	"	"	1,604
15.	"	"	1,694
16.	"	"	1,780
17.	"	"	1,866
18.	"	"	1,957
19.	"	"	2,046

Les dix premières densités donnent une moyenne de 0,975889, correspondant à 19,511, dont la moitié est 9,755.

L'alcoomètre indique 9,67; l'ébullioscope 9,6.

L'acide moyen est, pour les mêmes fractions, 0^{fr},8567, ce qui conduit à

1000 ^{cc}	du liquide distillé pésent. . . .	975,889 ^{gr}
0,7977	d'acide acétique.	0,8567
<hr/>		<hr/>
999,2023	du liquide hydro-alcoolique.	975,0323

La densité de ce liquide pur est donc $\frac{975,032}{999,202} = 0,97581$ représentant 19,590.

La diminution du titre est $\frac{0,079}{19,590} = \frac{1}{24,797} = \frac{0,4033}{100,0000}$ ou encore un peu moins de $\frac{1}{2}$ centième.

4° *Vin du commerce à Paris, 0^{fr},70 le litre.*

Fractions de 50 ^{cc} du produit de distillation.	Densités à + 15°.	Richesse alcoolique.	Acidité en acide acétique C ⁴ H ⁴ O ⁴ (par litre).
1.	0,92368	55,5	0,452
2.	0,94124	46,53	0,501
3.	95784	36,52	0,546
4.	97150	24,6	0,592
5.	98152	14,68	0,646
6.	98957	7,7	0,704
7.	99474	3,62	0,806
8.	99800	1,67	0,883
9.	99910	0,60	0,919
10.	99972	0,187	1,028
11.	1,00012	"	1,086
12.	14	"	1,208
13.	17	"	1,359
14.	21	"	1,450
15.	33	"	1,560
16.	40	"	1,661

Fractions de 50 ^{cc} du produit de distillation.	Densités à + 15°.	Richesse alcoolique.	Acidité en acide acétique C ⁴ H ⁴ O ⁴ (par litre).
17.....	40	»	1,758
18.....	7	»	1,866 ⁽¹⁾
19.....	0,99990	»	1,057 ⁽²⁾
20.....	1,00035	»	1,359
21.....	1,00045	»	2,028

Le nombre des fractions distillées a pu être porté à vingt et une par suite de deux additions de 50 centimètres cubes eau pure; la première après la dix-septième fraction, ce qui étendait les 150 centimètres cubes restants de $\frac{1}{3}$; la seconde après la dix-huitième, ce qui étendait les 150 centimètres cubes du nouveau résidu, représentant 112,5 du précédent de $37,5 + 50 = 87,5$ eau ou 43,75 pour 100. La première addition a eu peu d'influence sur le dégagement de l'acide acétique; mais la seconde en a eu une très-grande; elle a fait tomber la teneur de 1,866 à 1,057. Cette teneur est remontée seulement à 1,359 dans la fraction suivante et a repris son équilibre dans la vingt et unième. Ces faits montrent, comme je l'ai dit plus haut, quelles précautions il faut prendre lorsqu'on veut extraire l'acide acétique par des additions d'eau.

La totalité de l'acide acétique ne dépasse pas 0^{gr},978 dans le produit distillé. Il en reste un peu dans le résidu.

Les dix premières densités ont une moyenne de 0,975691 représentant 20^c,58. L'acide moyen est, pour les mêmes fractions, 0^{gr},7056 par litre, ce qui conduit à :

1000 ^{cc}	du liquide distillé pèsent.....	975 ^{gr} ,691
0,657	d'acide.....	0,7056
<hr/>		<hr/>
999,343	du liquide hydro-alcoolique pur.	974,9856

(¹) Après addition de 50^{cc} d'eau dans le ballon.

(²) Après deuxième addition de 50^{cc} d'eau distillée dans le ballon.

de 1 kilogramme des mêmes; la teneur pondérale en eau, aussi pour 1 litre et 1 kilogramme.

Ces calculs ont été faits en tenant compte de la contraction indiquée d'abord par Ure ⁽¹⁾ et constatée depuis par tous les physiciens.

Mais la mesure exacte de cette contraction m'a paru devoir être l'objet d'un nouveau calcul. Tous les auteurs qui en ont fait l'étude ont commis une même erreur dont je dois parler.

Rudberg, qui a, le premier, mesuré la contraction de plusieurs mélanges et donné le calcul de cette contraction, employa la formule

$$C = e + c \frac{u}{U},$$

dans laquelle C est la contraction d'un mélange fait avec un volume u (contracté) de ν volumes d'alcool anhydre et V volumes d'eau avec une quantité nouvelle de W volumes d'eau; e la contraction observée; c la contraction effectuée par le premier mélange $\nu + V$ ⁽²⁾.

Pouillet a donné plus tard ⁽³⁾ deux formules pour rapporter la contraction à la somme des volumes d'eau et d'alcool avant la contraction ou après cette contraction, c'est-à-dire au volume du mélange non contracté, et au volume de ce mélange contracté. Il désigne la contraction par ψ dans le premier cas et ψ' dans le second, et donne les formules

$$\psi = \frac{s - z}{s} = \frac{\nu(1 - a) - 100(1 - d)}{\nu(1 - a) + 100d},$$

$$\psi' = \frac{s - z}{z} = \frac{s}{z} - 1 = \frac{\nu(1 - a)}{100} - (1 - d),$$

dont la seconde est identique à celle de Rudberg.

⁽¹⁾ *Chemical Essays de Parkes*, Londres, 1815, t. II, p. 444.

⁽²⁾ *Annales de Chimie et de Physique*, 2^e série, t. XLVIII, p. 33.

⁽³⁾ *Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. XXX.

Cette formule a été conservée par M. Ruau ⁽¹⁾ et par M. V. Baumhauer ⁽²⁾.

Il est facile de voir que ces quatre physiciens ont commis une même erreur, et il importe de la rectifier.

La somme s des volumes d'eau et d'alcool est, et doit être, dans un mélange donné, la somme de volumes non contractés. Lorsqu'on parle d'un mélange à 58 centièmes d'alcool par exemple, 100 litres de ce mélange contiennent 58 litres d'alcool et 42 litres d'eau après contraction.

Mais, lorsque Pouillet calcule cette somme, en écrivant

$$v + \frac{100d - va}{1},$$

le volume de l'eau n'est pas le volume complémentaire $100 - v$; c'est un volume très-différent, fonction de la contraction, tandis que celui de l'alcool ne dépend de cette contraction en aucune sorte. On devrait avoir le volume d'eau $100 - 58 = 42$; on a

$$\frac{100 \times 0,9176 - 58 \times 0,7940}{0,99913} = 45,798$$

ou cet autre volume

$$\frac{100 \times 0,9185 - 58 \times 0,7947}{1,0000} = 45,757,$$

c'est-à-dire le volume réel 42 augmenté de la contraction 3,798 ou 3,757.

Il convient de calculer la contraction de la manière suivante. Soient

A volumes d'alcool dans le mélange non contracté;
 $100 - A$ volumes d'eau dans le même mélange;

⁽¹⁾ *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. LXIII, p. 350.

⁽²⁾ *Mémoire sur la densité, etc., de l'alcool*. Amsterdam, 1860.

D la densité du mélange non contracté à $+ 15^{\circ}$;

D' la densité du mélange contracté à $+ 15^{\circ}$;

C la contraction en centièmes du mélange non contracté.

On a

$$(1) \quad A \times 0,7940 + (100 - A) 0,99913 = 100 D,$$

$$(2) \quad A \times 0,7940 + (100 - A) 0,99913 + c \times D = 100 D'.$$

Retranchant (1) de (2), il vient

$$c \times D = 100 D' - 100 D,$$

$$c = \frac{100 D' - 100 D}{D} = 100 \frac{D'}{D} - 100.$$

On trouve, avec cette formule, pour le mélange à 58 centièmes d'alcool,

$$c = 42,66,$$

au lieu de 37,6 donnés par la formule de Rudberg ou Pouillet, c'est-à-dire que la contraction rapportée à 1000 volumes du mélange contracté est 42,66; en d'autres termes, pour obtenir 1000 litres de mélange contracté, à 58 centièmes d'alcool, il faut faire 1042^{lit},66 avec l'eau et l'alcool non contractés. Il faut employer

	604,7428 ^{lit}	d'alcool.	58
	437,9172	d'eau	42
	<hr/>		<hr/>
	1042,6600		100
La contraction sera	42,66		
	<hr/>		

Et laissera 1000,0000 de mélange contracté.

Les contractions indiquées dans ma Table sont calculées d'après la même formule. Voici cette Table complète :

Composition des mélanges d'alcool et d'eau à la température de + 15° (suite).

DENSITÉ DES MÉLANGES à + 15°		ALCOOL			EAU EN POIDS		CONTRACTION pour 1 volume contracté $\frac{D'}{D} - 1$.
rapportée à celle de l'eau à 15°.	en grammes ou poids de 1 litre.	EN POIDS		en volume. — Degré alcoométr.	dans 1 litre.	dans 1 kilogr.	
		dans 1 litre.	dans 1 kilogr.				
9553	^{gr} 954,469	^{gr} 312,633	^{gr} 327,547	38	^{gr} 641,836	^{gr} 672,453	^{cc} 36,170
9538	952,970	321,071	336,916	39	631,899	663,084	36,851
9523	951,471	329,521	346,328	40	621,950	653,672	37,530
9507	949,973	337,982	355,781	41	611,991	644,219	38,220
9491	948,274	346,383	365,277	42	601,891	634,723	38,692
9474	946,576	354,792	374,816	43	591,784	625,184	39,165
9457	944,877	363,209	384,398	44	581,668	615,602	39,642
9440	943,179	371,634	394,023	45	571,545	605,777	40,117.
9422	941,380	380,027	403,691	46	561,353	596,309	40,388
9403	939,482	388,385	413,403	47	551,097	586,597	40,745
9385	937,683	396,790	423,160	48	540,893	576,840	41,115
9367	935,885	405,202	432,962	49	530,683	567,038	41,490
9348	933,987	413,576	442,807	50	520,411	557,193	41,753
9329	932,088	421,955	452,608	51	510,133	547,302	41,918
9309	930,090	430,292	462,635	52	499,798	537,365	42,173
9289	928,092	438,632	472,617	53	489,460	527,383	42,327
9268	925,994	446,927	482,646	54	479,067	517,354	42,370
9248	923,995	455,271	492,720	55	468,724	507,280	42,525
9227	921,997	463,568	502,842	56	458,429	497,158	42,563
9206	919,799	471,866	513,010	57	447,933	486,990	42,613
9185	917,701	480,164	523,225	58	437,537	476,775	42,657
9163	915,603	488,411	533,431	59	427,192	466,569	42,581
9141	913,305	496,656	543,801	60	416,649	456,199	42,520
9118	911,007	504,899	554,221	61	406,108	445,779	42,448
9096	908,809	513,085	564,569	62	395,724	435,431	42,263
9072	906,411	521,267	575,090	63	385,144	424,910	42,076
9049	904,213	529,446	585,532	64	374,767	414,468	41,888
9027	901,914	537,623	596,090	65	364,291	403,910	41,701
9003	899,517	545,793	606,764	66	353,724	393,236	41,512
8980	897,219	553,901	617,353	67	343,318	382,647	41,206
8956	894,821	562,002	628,061	68	332,819	371,939	40,899
8931	892,323	570,098	638,892	69	322,225	361,108	40,591
8907	889,923	578,122	649,630	70	311,801	350,370	40,160
8882	887,427	586,139	660,493	71	301,288	339,507	39,733
8856	884,830	594,082	671,408	72	290,748	328,592	39,181
8831	882,332	602,081	682,375	73	280,251	317,625	38,751
8805	879,734	610,706	694,194	74	269,028	305,806	38,198
8779	877,136	617,916	704,470	75	259,220	295,530	37,642

Volumes d'eau-de-vie.	Volumes d'eau.	Densités du mélange.	Contraction du mélange.
9.	1	0,9686	+0,120
8.	2	0,9700	+0,108
7.	3	0,9707	+0,098
6.	4	0,9738	+0,022
5.	5	0,9768	—0,043
4.	6	0,9800	—0,098
3.	7	0,9852	—0,151
2.	8	0,9902	—0,205
1.	9	0,9916	—0,216

Ainsi l'eau-de-vie *mouillée* de son volume d'eau, ou d'un volume plus grand, présente une dilatation qui peut atteindre 22 millièmes.

Kopp a montré que cet effet a toujours lieu pour les mélanges quelconques d'eau-de-vie et d'eau quand le titre de l'eau-de-vie est faible, et inférieur à 28°,32 (¹).

Les densités observées dans les expériences faites pour le présent Mémoire ont été déterminées par la méthode du flacon et rapportées à celle de l'eau à + 15°. Elles sont entachées d'une très-faible erreur qui m'a paru négligeable dans cette étude; elles n'ont pas été corrigées de la poussée de l'air. L'erreur ainsi commise est bien petite; on n'a pas tenu compte de la poussée ni sur l'eau, ni sur les liquides hydro-alcooliques, et il en résulte une sorte de compensation. Pour 1 litre, la poussée de l'air à + 15° (et à 0^m,760, pression supposée invariable) est de 1^{gr},09128. Si l'on déduit ce poids de ceux de l'eau et d'un liquide hydro-alcoolique, on a :

1° Liquide de la plus forte densité obtenue 1,00930
(§ XVI)

$$\text{Liquide.. } 1,00930 - 1,09 = 1,00821$$

$$\text{Eau..... } 1,00000 - 1,09 = 99891$$

(¹) *Ueber die Modification der mittler Eigenschaft*, p. 132.

et

$$\frac{1008,21}{998,91} = 1,009314 \text{ au lieu de } 1,009300.$$

2° Liquide de la densité la plus faible 0,86684 (§ XII) :

$$\begin{array}{l} \text{Liquide} \dots 0,86684 - 1,09 = 865,75 \\ \text{Eau} \dots \dots \dots = 998,91 \end{array}$$

et

$$\frac{865,75}{998,91} = 866,661 \text{ au lieu de } 866,84.$$

Ces différences, même la dernière, peuvent évidemment être négligées pour notre objet; la dernière est observée pour un liquide exceptionnel.

Revenons aux distillations fractionnées. Voici des résultats obtenus avec du vin soumis à un traitement particulier, la congélation.

5° *Vin des environs de Chagny (Bourgogne) soumis à la congélation au $\frac{1}{6}$ (¹).*

Les dix premières fractions de 50 centimètres cubes n'ont pas suffi pour obtenir tout l'alcool; il a fallu douze distillations: malgré l'acide, dont la quantité est faible, il est bon de le dire, la richesse alcoolique est sensible encore dans la douzième. On a obtenu :

600 ^{cc}	Densité moyenne à +15°.	Richesse alcoolique.	Acidité moyenne par litre.
12 fractions réunies.	0,971843	24,26	0 ^{cc} ,243.

La richesse par litre est 14,586; en effet,

1000 ^{cc} du liquide distillé pèsent.	971 ^{gr} .843
0,226.	0,243
<hr/> 999,774 de liquide hydro-alcoolique.	<hr/> 971,600

(¹) Je dois ce vin à l'obligeance de M. G. Latour.

La densité du liquide hydro-alcoolique pur est donc $\frac{971,6}{999,774} = 971825$ représentant 24,31.

La diminution de titre est $\frac{5}{2431} = \frac{1}{486,2} = \frac{0,2057}{100,0000}$.

L'acidité de ce vin est faible.

Plusieurs vins blancs ont été l'objet de la même étude

6° *Vin blanc du commerce de Paris à 1^{re},30 le litre.*

Fractions de 50 ^{cc} du liquide distillé.	Densité à +15°.	Richesse alcoolique.	Acidité en acide acétique C ⁴ H ⁴ O ⁴ par litre.
1.	0,92187	58	1,050
2.	94039	47	0,960
3.	95837	35,7	0,900
4.	97066	25,4	1,000
5.	98134	14,9	1,089
6.	98897	8,1	1,196
7.	99471	3,6	1,480
8.	99760	1,6	1,550
9.	99950	0,34	1,650
10.	99984	0,01	1,740
11.	1,00006	»	1,830
12.	1,00012	»	1,850
13.	»	»	1,862
14.	»	»	1,884
15.	»	»	1,951
16.	»	»	2,094
17.	»	»	2,334
18.	»	»	2,810
19.	»	»	3,542

Après addition de 100^{cc} et 2^{cc} acide SO³HO

20.	»	»	1,560
21.	»	»	1,680

Les douze premières fractions ont présenté la densité moyenne 0,979,448, qui représente 16,75 d'alcool

10,05 par litre. Pour les mêmes fractions, l'acide a été 1^{er},358, ce qui conduit à

1000 ^{cc}	du liquide de distillation pèsent.	979,448 ^{gr}
1,2644	acide.....	1,358
<hr/>		<hr/>
998,7356	du liquide hydro-alcoolique pur.	978,090

La densité de ce liquide est donc $\frac{978,09}{998,7356} = 0,979305$ et représente 16,90 ou 10,14 par litre.

La diminution du titre est donc

$$\frac{9}{1014} = \frac{1}{112,67} = \frac{0,8 + 881}{100,0000}$$

ou près de $\frac{1}{100}$.

Je dois faire remarquer un détail dont nous allons trouver la reproduction avec tous les vins blancs. L'acidité diminue de la première fraction jusqu'à la troisième, et remonte à partir de celle-ci jusqu'aux dernières. Les vins de Champagne ne manquent jamais de présenter cette diminution, qui est due à l'acide carbonique; j'y reviendrai plus loin, après l'étude des vins chargés de ce gaz.

7° Vin de Chablis, 1872.

Je supprimerai, pour ce vin, les détails donnés pour les précédents.

Les dix premières fractions ont suffi pour extraire tout l'alcool. Leur densité moyenne a été 9758, correspondant à 20,42 d'alcool. Pour les mêmes fractions, l'acide a été 0^{er},791 ou 0^{cc},7365, ce qui conduit à

1000 ^{cc}	du liquide de distillation pèsent.	975,800 ^{gr}
0,7365	d'acide.....	0,791
<hr/>		<hr/>
999,2635	de liquide hydro-alcoolique pur.	975,009

La densité de ce liquide est par conséquent

$$\frac{975,009}{999,2935} = 975,728 \text{ correspondant à } 20,525 \text{ ou } 10,26 \text{ par litre.}$$

La diminution du titre est $\frac{105}{20525} = \frac{1}{195,5} = \frac{0,5116}{100,0000}$.

L'acidité a diminué presque identiquement, comme dans le vin à 6 degrés.

8° *Même vin exposé à l'air.*

On l'a exposé pendant huit jours dans un flacon avec deux volumes d'air (2 litres); cet air pouvait se renouveler sous et à travers le papier à filtrer dont on avait coiffé, sans ligature, le goulot de 42 millimètres de diamètre.

L'odeur est devenue aldéhydique et acétique.

Les dix premières fractions ont donné l'alcool (la dixième aurait pu être négligée), la densité moyenne était de 0,9808 correspondant à 15,4 d'alcool. Pour les mêmes fractions l'acide a été 3^{er},916 ou 3^{ce},64617; on a donc

1000 ^{co}	du liquide distillé pèsent.....	980 ^{er} ,800
3,646	d'acide.....	3,916
<hr/>		<hr/>
996,354	du liquide hydro-alcoolique pur..	976,884

La densité de ce liquide est $\frac{976,884}{996,354} = 980,459$, correspondant à 15,741 d'alcool ou 7,87 par litre.

La diminution du titre est $\frac{341}{15741} = \frac{1}{46,16} = \frac{2,1663}{100,0000}$.

L'odeur d'aldéhyde accusait nettement la présence de ce corps, et il était facile de constater cette présence dans la première fraction du liquide distillé; le pouvoir réducteur des dissolutions d'argent pouvait y être reconnu dès la première application de la chaleur. J'ai mesuré la quantité de ce corps par le moyen suivant :

D'après la diminution de titre, il devait s'être formé

24^{sr},773 d'acide acétique correspondant à l'oxydation de 18^{sr},993 d'alcool. On a recueilli

1° Dans le produit distillé.....	3,916 ^{sr} d'acide
2° Dans les 10 fractions restantes...	19,571
	<hr/> 23,487

Il manque 24,773 — 23,487 = 1,286, c'est-à-dire que la quantité d'alcool correspondante a seulement formé de l'aldéhyde ou 0^{sr},943. Il est intéressant de trouver l'acide en proportion si dominante.

L'acidité a éprouvé une diminution sensible dans la seconde fraction distillée; elle a repris sa marche ascendante dès la troisième.

Voici maintenant des vins de Champagne :

9° *Vin de Bouzy*, 1874.

Non-seulement ce vin présente la diminution d'acidité, de la première fraction distillée, de 50 centimètres cubes, à la deuxième, de celle-ci à la suivante, etc.; mais la diminution va jusqu'aux dernières fractions, comme on va le voir :

300 centimètres cubes distillés par fractions de 50 ont donné :

N° 1.....	0,066 ^{sr}	ou par litre...	1,320
2.....	0,024	»	0,480
3.....	0,012	»	0,240
4.....	0,0066	»	0,132

Ce fait vient à l'appui de l'opinion que je n'ai cessé de soutenir d'après mes anciennes expériences, qui ont reçu, de mes études actuelles, une confirmation indéniable. L'acide acétique n'est pas un produit nécessaire de la fermentation : j'y reviendrai tout à l'heure.

Deux autres vins se sont rapprochés des vins ordinaires, mais sans offrir de fortes doses d'acide.

10° *Vin de Verzenay*, 1874.

Je crois devoir donner les détails.

Fractions de 50 ^{cc} du produit de distillation.	Richesse alcoolique à + 15° (alcoomètre de la Régie).	Acidité en acide acétique C ⁴ H ⁴ O ⁴ par litre.
1.....	60,6	0,233 ^{5r}
2.....	54,9	0,156
3.....	45,5	0,111
4.....	33,1	0,123
5.....	21,6	0,138
6.....	12,0	0,149
7.....	4,9	0,162
8.....	1,5	0,176
9.....	0,9	0,183
10.....	»	0,194
11... ..	»	0,207
12.....	»	0,233

De la 10°, les suivantes jusqu'à 19. 2,469

Pour ces vins, on le voit, l'influence de l'acide acétique est négligeable.

11° *Vin de Rilly*, 1874.

Fractions de 50 ^{cc} du produit de distillation.	Richesse alcoolique à + 15° (alcoomètre de la Régie).	Acidité en acide acétique C ⁴ H ⁴ O ⁴ par litre.
1.....	60,2	0,311 ^{5r}
2.. ..	47,8	0,298
3.....	39,5	0,285
4... ..	31,1	0,259
5.	22,5	0,292
6.....	14,2	0,306
7.....	9,4	0,324

PAR DISTILLATION DES SPIRITUEUX ALCALISÉS. 529

Fractions de 50 ^{cc} du produit de distillation.	Richesse alcoolique à + 15° (alcoomètre de la Régie).	Acidité en acide acétique C ⁴ H ⁴ O ⁴ par litre.
8.....	5,8	0,349 ^{gr}
9.....	2,4	0,363
10... ..	1,1	0,388
11.....	0,4	0,415
12.....	0,1	0,422
13.....	»	0,441
14.....	»	0,454
15... ..	»	0,486
16... ..	»	0,518
17.....	»	0,557
18.....	»	0,635
19.....	»	0,752

Les douze richesses ont une moyenne de 19,293 ou par litre 11,5758, et il est évident que là encore l'influence de l'acide acétique est tout à fait inappréciable.

Cet acide a diminué jusqu'à la quatrième fraction et remonté ensuite, quoique lentement, jusqu'à la dix-neuvième. Avant de chercher l'explication de ce fait, assez singulier, dont je n'avais eu précédemment aucune occasion de reconnaître l'existence (n'ayant pas encore fait ces distillations fractionnées), j'ai dû m'appliquer à l'étude des mélanges hydro-alcooliques artificiels chargés, les uns d'acide acétique seul, les autres d'acide carbonique seul, d'autres enfin, d'acide acétique et d'acide carbonique.

Voici les résultats obtenus :

Liquides hydro-alcooliques chargés d'acide acétique seul.

12° *Liquide hydro-alcoolique à 10 centièmes d'alcool absolu (environ) et 1,2 d'acide (12^{cc} = 12^{gr},888).*

Fractions de 50 ^{cc} du liquide distillé.	Densités à + 25°.	Richesse alcoolique.	Acidité en acide acétique C ⁴ H ⁴ O ⁴ (par fraction).
			gr
1.....	0,92154	56,55	0,1341
2.....	94056	46,19	2867
3.....	95912	35,19	4133
4.....	97243	23,70	4523
5.....	98342	12,88	5067
6.....	99029	7,01	5333
7.....	99944	2,57	5733
8.....	99942	0,39	5927
9.....	1,00031	"	6014
10.....	1,00177	"	6223
11.....	"	"	6535
12.....	"	"	6646
13.....	"	"	6943
14.....	"	"	7302
15.....	"	"	7789
16.....	"	"	8382
17.....	"	"	9296
18.....	"	"	1,1430
19.....	"	"	1,2563
			<hr/>
			12,3947

Je donne les résultats de cette analyse tels qu'ils ont été obtenus : l'évaluation de l'acide acétique est évidemment un peu forte; des 12^{gr},888, il ne resterait dans la vingtième fraction (le résidu) que 0,4933. La raison de

cette erreur n'a pas besoin d'être donnée : la nécessité d'un léger excès d'alcali pour bien accuser la nuance bleue du tournesol dans chaque essai; peut-être un affaiblissement accidentel de la solution alcaline; peut-être encore une autre cause, etc. Cette erreur, quelle qu'en soit la cause, est trop légère pour changer en rien le sens des résultats; il est clair que l'acide passe à la distillation en quantités de plus en plus fortes, depuis la première fraction jusqu'à la dernière.

On a d'ailleurs, pour l'évaluation alcoométrique :

Moyenne des 10 densités. 0,976630, correspondant à 19,61.

Acidité des 10 fractions. 4^{cc},7161 représentant 4^{cc},3912 d'acide

1000 ^{cc} du liquide distillé pèsent.....	976 ^{gr} ,6306
4,391 d'acide.....	4,716
<hr/>	<hr/>
995,609	971,914

La densité du liquide pur serait :

$$\frac{971,914}{995,609} = 0,97621 \text{ correspondant à } 20^{\circ}, 0.$$

La diminution de titre due à l'acide serait

$$\frac{39}{2000} = \frac{1}{51,28} = \frac{1,95}{100,000}$$

ou bien près de $\frac{2}{100}$.

La marche de l'acide est générale et ne dépend pas de la quantité d'alcool; nous allons la trouver encore dans des mélanges plus riches.

14° *Liquide hydro-alcoolique à 25 centièmes d'alcool (environ) et 1,2 d'acide* ($12^{\text{cc}} = 12^{\text{gr}},888$).

Acidité de 50 ^{cc} du liquide distillé.	Densités à + 25°.	Richesse alcoolique.	Fractions en acide acétique C ⁴ H ⁴ O ⁴ (par fraction). gr
1.....	0,87242	77,1	0,09144
2.. ..	0,87971	74,3	0,11349
3.....	0,88420	72,6	0,15193
4.....	0,89271	69,2	0,17225
5.....	0,89653	67,6	0,18541
6.....	0,92867	53,1	0,30225
7.....	0,94796	42,7	0,40843
8.....	0,96907	27,1	0,53340
9.....	0,92216	14,0	0,65024
10.....	0,99443	3,86	0,73152
11.....	0,99995	0,03	0,78740
12.....	1,00034	»	0,82041
13.....	1,00265	»	0,91336
14.....	1,00341	»	0,91465
15.....	1,00179	»	0,94488
16. ...	1,00110	»	1,00076
17.....	1,00210	»	1,04648
18.....	1,00280	»	1,16840
19.....	1,00369	»	1,34112
			<hr/> 12,23367

Les acidités vont encore en augmentant de la première fraction jusqu'à la dernière; leur évaluation est un peu forte, puisqu'il ne resterait pas plus de

$$12,888 - 12,234 = 0,654$$

pour la vingtième fraction; mais on peut, comme nous l'avons vu, ne pas s'attacher à cette erreur légère. Le fait qui nous occupe subsiste assurément.

1000 ^{cc} du liquide distillé pèsent.....	937,43 ^{gr}
4,6072 d'acide.....	4,948
<hr/> 995,3928 de liquide pur.....	<hr/> 932,482

La densité de ce liquide hydro-alcoolique pur est donc

$$\frac{932,482}{995,3928} = 0,93679, \text{ correspondant à } 48^{\circ}, 95.$$

Si l'on compare maintenant les produits

$$51,91 \times 11 = 57,101,$$

$$48,95 \times 12 = 58,740,$$

on peut juger de la différence fournie par deux résultats voisins, dans une étude faite avec de grands soins et au milieu de conditions où l'erreur paraît peu facile.

On en tirera cependant, je pense, avec moi, la conclusion de tenir pour nécessaire l'élimination de l'acide acétique dans les liquides hydro-alcooliques préparés pour les mesures alcoométriques.

15° *Liquide hydro-alcoolique à 30 centièmes d'alcool (environ) et 1,2 d'acide* ($12^{\text{cc}} = 12^{\text{gr}}, 888$).

Fractions de 50 ^{cc} du produit distillé.	Densités à + 15°.	Richesse alcoolique.	Acidité en acide acétique $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$ (par fraction).
			^{gr}
1.....	0,86759	78,4	0,07925
2.....	87144	77,6	09674
3.....	87426	76,2	10973
4.....	88378	72,5	15240
5.. ..	89127	69,5	19507
6.....	90428	64,1	23165
7.....	91928	57,4	30480
8.....	93501	49,6	38709
9	95345	38,8	48462
A reporter.....			<hr/> 2,04135

C'est seulement vers la dixième fraction que l'égalité s'établit pour être dépassée ensuite.

Des nombres observés dans cette expérience, on déduit :

Total des quatorze densités. 1303667, moyenne $\frac{1}{14} = 0,93119$, densité qui correspond à 51°, 71 d'alcool.

1000 ^{cc} du liquide distillé pèsent.....	931,19 ^{gr}
5,6213 d'acide.....	6,037
<hr/> 994,3787 de liquide hydro-alcoolique	<hr/> 925,153

$$\frac{925,153}{994,3787} = 0,9304, \text{ correspondant à } 52,20.$$

La diminution du titre due à l'acidité est

$$\frac{49}{52,20} = \frac{1}{106,53} = \frac{0,939}{100,000},$$

ou bien près de $\frac{1}{100}$.

16° *Liquide hydro-alcoolique à 30 centièmes d'alcool (environ), 3 centièmes d'acide diédique* ($30^{\text{cc}} = 32^{\text{gr}}, 220$).

Fraction de 50 ^{cc} du liquide distillé.	Densités à + 15°.	Richesse alcoolique.	Acidité en acide acétique C ⁴ H ⁴ O ⁴ (par fraction).	Densités d'après la teneur en acide sans contraction (calcul).
1.....	0,87136	77,44	0,1121	»
2.....	0,88044	74,02	0,2835	»
3.....	0,88538	72,09	0,3240	»
4.....	0,88766	71,21	0,3645	»
5.....	0,90166	65,43	0,4455	»
6.....	0,91346	60,22	0,5670	»
7.....	0,93115	51,88	0,6885	»
8.....	0,95288	39,62	0,9315	»
A reporter...		511,91	3,7166	

fractions sont très-supérieures à celles qui correspondent aux teneurs en acide acétique. La dix-neuvième, par exemple, qui devrait être 1,00435, d'après l'acidité, se trouve 1,00930. A quoi tient cette énorme différence

$\frac{495}{100930}$? Je ne puis croire à une erreur de pesée : l'acci-

dent n'aurait pu avoir lieu dans huit pesées consécutives et les donner toutes régulièrement trop fortes. Il m'a semblé ne pouvoir attribuer l'effet qu'à une seule cause, la formation d'un peu d'éther acétique. Je n'insisterai pas sur la grande tendance de l'alcool et de l'acide à former cet éther, tendance expliquée et *prédite* par ma *Théorie générale de l'action chimique*. La loi des poids égaux donne le maximum pour :

Alcool propylique..... $C^6H^8O^2 = 60$

Acide acétique..... $C^4H^4O^2 = 60$

mais les alcools les plus rapprochés sont ensuite

Alcool acétique. $C^4H^6O^2 = 46 = 60 - 14$

Alcool butylique..... $C^6H^{10}O^2 = 74 = 60 + 14$

Il y a donc beaucoup de chance de formation de cet éther dans un mélange où l'alcool et l'acide acétiques sont déjà concentrés.

Le faible titre alcoolique peut être dû à cette cause et, d'un autre côté, la somme des acidités, qui a toujours été évaluée trop haut dans mes autres expériences, présente une valeur trop faible dans celle-ci. Je me propose d'examiner la question plus en détail dans un autre Mémoire. Ici je ne voudrais pas m'écarter inutilement de mon sujet.

J'examinerai donc maintenant l'effet de l'acide carbonique seul sur la distillation des liquides hydro-alcooliques.

17° *Liquide hydro-alcoolique à 27°,7 (environ), saturé de CO².*

Fraction de 50 ^{cc} du liquide distillé.	Densités à +15°.	Richesse alcoolique.	Acidité en acide	
			car- bonique.	acétique C ⁴ H ⁴ O ⁴ .
1.....	0,86684	79,2	0,026	0,071
2.....	0,87288	76,9	0,000	0,000
3.....	0,87978	75,02	0,000	0,000
4.....	0,88780	71,16	»	»
5.....	0,89740	67,4	»	»
6.....	0,91192	61,0	»	»
7.....	0,93405	50,42	»	»
8.....	0,95854	35,67	»	»
9.....	0,97667	19,6	»	»
10.....	0,98757	9,19	»	»
11.....	0,99627	2,22	»	»
12.....	0,99905	0,67	»	»
13.....	0,99962	0,23	»	»
14.....	0,99972	0,19	»	»
15.....	0,99982	0,12	»	»
16.....	1,00000	»	»	»
17.....	1,00004	»	»	»

Cette fois, l'acidité de la première fraction est plus grande; elle égale celle de 15° \times 2,1716; mais l'acidité totale est 2,5 fois plus grande.

La somme des richesses est 548,99,

$$\frac{548,99}{15} = 36,599, \text{ richesse moyenne,}$$

$$\frac{548,99}{20} = 27,449.$$

On voit que l'acide carbonique a disparu tout entier avant la fin de la distillation du premier vingtième. La soude où on l'a recueilli contenait 5^{cc},24 d'alcool absolu.

La richesse totale était donc

$$548,99 + 5,24 = 554,23 \text{ et } \frac{1}{2} = 27,711(^1).$$

Ces résultats, dont j'avais déjà prouvé l'existence dans mes anciennes études des vins de Champagne, ont une importance sur laquelle on me permettra d'insister.

La présence de l'acide acétique dans les liqueurs fermentées a été signalée dans ces dernières années comme un résultat inévitable de la fermentation par Béchamp et d'autres chimistes (¹). L'argument le plus fort à l'appui de cette assertion est tiré de l'équation



d'après laquelle on est autorisé à considérer la formation de l'acide acétique comme l'effet d'un simple mouvement moléculaire du glucose. Ce mouvement peut être facilement admis comme spontané, comme prenant naissance absolu-

(¹) Les densités ont été prises par la méthode du flacon; chaque fraction était refroidie à $+15^{\circ} \pm 0^{\circ},5$, suivant la température du moment :

+0,5 si l'on était au-dessous de $+15$ degrés,
--0,5 si l'on était au-dessus.

Le liquide versé dans le flacon était amené à $+15^{\circ}$ bien juste, ce dont je me suis assuré le plus souvent avec un thermomètre.

On n'a pas corrigé la poussée de l'air. Cette poussée, pour 1 litre d'air sec, est, à $+15^{\circ}$ et 0^m,760, 18^r,09128. Appliquée à l'eau comme aux liquides hydro-alcooliques, elle ne change pas sensiblement les résultats. Par exemple, en prenant la plus forte densité 1,00930, on a

$$\begin{array}{lcl} \text{Eau} \dots\dots\dots & 1000,00 - 1,09 = & 998,91, \\ \text{Liquide} \dots\dots & 1009,30 - 1,09 = & 1008,21, \end{array}$$

et $\frac{1008,21}{998,91} = 1009,314$ au lieu de 1009,300.

Ces différences n'ont aucune espèce d'intérêt pour l'étude dont nous parlons.

(¹) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LVII, p. 398, et t. LVIII, p. 216.

encore inconnus, peuvent modifier les résultats jusqu'à présent indiqués.

J'ai disposé l'expérience suivante :

Liquide hydro-alcoolique à 36° d'alcool.	245 ^{cc}	} provenant des vins distillés
» à 17 »	100	
Eau distillée.....	272	
Vin blanc, le même que 6°	470	
Acide acétique C ⁴ H ⁴ O ⁴	13 = 13 ^{cc} ,962	
	<hr/> 1100	

L'ensemble est un vin hydro-alcoolisé,

contenant en tout..... 13,9 d'alcool

Et..... 1,3 d'acide

42,7 de vin blanc.

On a obtenu :

Fractions de 50 ^{cc} du liquide distillé.	Densités à + 15°.	Richesse alcoolique.	Acidité en acide acétique C ⁴ H ⁴ O ⁴ par 50 ^{cc} .
			gr.
1.....	0,910352	61,7	0,1347
2.....	0,921145	56,7	0,1715
3.....	0,933145	50,9	0,2021
4.....	0,947716	42,8	0,2327
5.....	0,961872	33,2	0,2817
6.....	0,973496	22,7	0,3308
7.....	0,982336	13,9	0,3798
8.....	0,990296	7,0	0,4349
9. ...	0,992640	5,2	0,4410
10.....	0,995575	3,0	0,4655
11.....	0,998825	0,78	0,4900
12. ...	0,999600	0,03	0,5267
			<hr/> 4,0914

Ainsi le vin, réduit à un peu moins de moitié des éléments autres que l'eau et l'alcool, ne paraît pas produire le même effet que dans son état de pureté. Les doses d'acide distillé vont sans cesse en augmentant.

18° Liquides hydro-alcooliques à 20 et 30 centièmes d'alcool saturés d'acide CO^2 sous la pression ordinaire.

Ces liquides, saturés comme le précédent, par agitation, dans un flacon de 4 à 5 litres rempli soigneusement de gaz du marbre, lavé, non desséché, présentent les mêmes résultats généraux : promptitude du dégagement de l'acide carbonique et acidité de première fraction alcoolique ; acidité sensible, mais très-faible.

Passons maintenant aux liquides chargés à la fois d'acide acétique et d'acide carbonique :

19° Liquide hydro-alcoolique à 10 centièmes d'alcool, 1 d'acide acétique ($10^{\text{cc}} = 10^{\text{gr}},74$), saturé d'acide carbonique à $+ 16^{\circ}$.

Ce mélange donne à la distillation des résultats semblables à ceux des vins blancs ; on a obtenu :

Fractions de 50^{cc} du produit de distillation.	Densités à $+ 15^{\circ}$.	Richesse alcoolique.	Acidité en acide acétique $\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^4$ (par 50^{cc}).
		^c	^{gr}
1... ..	0,92172	56,36	0,0946
2... ..	0,93441	50,21	0,0862
3... ..	0,95096	40,84	0,0709
4... ..	0,97163	24,50	0,0998
5... ..	0,98210	14,10	0,1297
6... ..	0,98897	8,11	0,2044
7... ..	0,99444	3,86	0,2968
8... ..	0,99811	1,26	0,3957
9... ..	0,99902	0,34	0,4904
10... ..	0,99970	0,20	0,5527
11... ..	1,00010	»	0,6103
12... ..	1,00021	»	0,6295
13... ..	1,00027	»	0,6714
14... ..	1,00032	»	0,7046

L'acide total obtenu a été de $10^{\text{gr}},68$.

		Acides volatils (en $C^4H^4O^4$).
		gr
Vins de betterave.	1869, octobre	0,687
	» décembre	0,712
	1870, mars	0,795
id.	1872, septembre	0,603
	» novembre	0,811
	1873, février	0,943
id.	1874, octobre	0,494
	» décembre	0,617
	1875, février	0,656
id.	1875, octobre	0,533
	1876, avril	0,841

Ces nombres représentent l'acide distillé de 1 litre de vin réduit à 50 centimètres cubes. Le résidu contient encore des acides volatils.

Voici maintenant des résultats obtenus avec des vins de mélasse.

		gr
Vins de mélasses du Nord . . .	1869	1,927
	1875 A	1,815
	1875 B	1,944
» de l'Aisne . .	1867	1,793
	1869	2,118
» de tous pays .	1864	1,903
	1869	2,226
	1875	1,331

Le résidu contient encore des acides volatils.

Ainsi les vins fabriqués avec la betterave (racines, jus ou mélasses, contiennent assez d'acides volatils pour troubler la détermination de leur *richesse alcoolique*.

20° Par exemple dans le vin de mélasse, de tous pays, 1869, dix fractions de 50 centimètres cubes, c'est-à-dire le produit de la distillation à moitié, suffisent parfaitement

PAR DISTILLATION DES SPIRITUEUX ALCOOLISÉS. 547

pour donner tout l'alcool. Ces dix fractions contenaient 0^{sr},824 d'acide. On a trouvé :

1000 ^{cc}	du liquide hydro-alcoolique pèsent	991,216 ^{gr}
0,767	d'acide.....	0,824
<hr/>		<hr/>
999,233		990,392

La densité du liquide pur est donc $\frac{990,392}{999,233} = 991,167$,
représentant 6,275 d'alcool.

La diminution de titre est $\frac{38}{6,275} = \frac{1}{165,1} = \frac{0,6055}{100,0000}$,
soit un peu plus de $\frac{1}{2}$ centième.

Voici le tableau des diminutions observées dans les vingt expériences ci-dessus rapportées :

Numéros de l'expé- rience.	Nature du vin.	Richesse alcoolique.	Diminution due à l'acide.
1.....	Rouge, Carcassonne.....	9,83	0,1779
2.....	Id. Chagny	10,78	0,4311
3.. ...	Id. Podensac.....	9,79	0,4033
4.. . .	Id. commerce (Paris).....	10,31	0,2423
5.... .	Id. Chagny, gelé.....	12,15	0,2057
6... ..	Blanc du commerce.....	10,14	0,8881
7... ..	Id. Chablis	10,26	0,5116
8.....	Le même (oxygéné)... ..	7,87	2,1663
9.....	Blanc, Bouzy.....	12,76	négligeable
10.	Id. Verzenay.....	11,75	id.
11.....	Id. Rilly.....	11,62	id.
12.	Liquide hydro-alcoolique	10	"
13.....	Id.	20	"
14.....	Id.	25	"
15.....	Id.	30	"
16.....	Id. et vin.	13,9	"
17.....	Id.	10 { saturé de CO ² }	(pas d'acide)
18.....	Id.	20 et 30 id.	(id.)
19.... .	Id.	10 id.	"
20.....	Vin de mélasse	6,27	0,6055

D'après ces nombres :

L'influence de l'acide est presque nulle et peut être considérée comme négligeable dans les vins de Champagne. Elle n'atteint pas 1 centième du nombre de la richesse alcoolique pour les vins, blancs ou rouges, bien faits et bien conservés ni même pour les vins de mélasses. Elle peut dépasser 2 centièmes pour les vins altérés, exposés à l'air, etc.

M. Salleron, dans une brochure récente, admet comme limite de l'erreur $\frac{1}{4}$ de degré. En supposant le vin à 13 ou 14 centièmes, ce qui est fréquent dans les vins de Champagne mousseux et dans beaucoup de vins du Midi, cette erreur serait, dans les distillations à moitié, 0,2 sur $14,0 \times 2$, ou $\frac{1}{140}$.

Pour les vins à 8 centièmes d'alcool, limite inférieure au-dessous de laquelle les vins tombent rarement, la limite d'erreur serait encore 0,2 sur $8,0 \times 2$, ou $\frac{1}{80}$; la moyenne de $\frac{1}{140}$ et $\frac{1}{80}$ est $\frac{1,375}{140}$ ou $\frac{0,982}{100,000}$, c'est-à-dire moins de 1 centième du nombre de la richesse.

Mes expériences concordent parfaitement avec celles de cet éminent constructeur.

Je crois devoir attirer l'attention sur un point dont personne, il me semble, n'est préoccupé, malgré l'intérêt très-réel qui s'y rattache. Les liquides produits par la distillation des vins peuvent offrir et offrent certainement, dans un assez grand nombre de cas, un peu de viscosité. L'alcool donne à l'eau une viscosité très-notable, bien connue de tous ceux qui font des analyses de vins ou d'autres spiritueux. La viscosité peut être modifiée très-sensiblement par l'acide volatil (ou les acides), et elle ne l'est pas régulièrement. Les acides volatils des vins entraînent d'ailleurs une petite quantité de sels ammoniacaux dont nous reparlerons plus loin, et ce qui mérite l'attention, c'est l'influence très-considérable de la viscosité sur l'évaluation de la richesse par les alcoomètres ordinaires. L'action

la remarque de la petite distance de certains composés aux mélanges tout à fait simples) un composé analogue au succinate hydrocarbonaté de chaux, remarqué par M. Dubrunfaut dans les opérations sucrières. Il faut, pour affirmer ce fait, des études plus nombreuses et je n'émetts pas ce soupçon avec hardiesse et sans réserve; mais il m'est arrivé plusieurs fois, en filtrant le précipité barytique, de ne pas trouver des traces d'alcool dans le liquide filtré, et au contraire d'obtenir l'alcool dont la condensation avait eu lieu simultanément avec celle du gaz carbonique dans l'excès de baryte, en faisant bouillir le précipité, sans le détacher de son filtre, avec une petite quantité d'eau, dans l'appareil même où avait eu lieu la distillation. Ce fait semblerait établir l'existence d'un véritable composé, d'un alcoolate hydrocarbonaté de baryte; mais, je le répète, je n'en parle qu'avec une extrême réserve (¹).

A part ce détail, on trouve de l'alcool dans les magma barytiques.

On en trouve également dans les solutions que l'acide carbonique ne trouble pas, dans celles de potasse ou de soude.

La quantité d'alcool ainsi condensée peut atteindre $\frac{2}{100}$ de ce liquide absolu.

J'ai trouvé :

Numéros de ce Mémoire.	Richesse alcoolique.	Alcool entraîné par CO ² (pour 1 litre.)
		cc
6°	10,14	1,22 (baryte)
8°	7,82	0,63 id.
9°	12,72	1,78 (soude)

(¹) On peut observer beaucoup d'autres faits plus ou moins analogues et non moins dignes d'attention. L'iodure d'argent précipité en présence d'un excès d'éther iodhydrique forme avec cet éther un magma emplastique inaltérable à froid, et dont l'éther ne peut être séparé qu'au-dessus de + 60°.

tillation, et d'ajouter un excès d'alcali sensible au papier de curcuma pour ne laisser échapper aucune trace d'acide carbonique gazeux.

On est conduit, par tout ce qui précède, à reconnaître la nécessité de ne pas permettre à l'acide acétique des liquides spiritueux de se dégager avec les vapeurs hydro-alcooliques produites par distillation dans le but de mesurer l'alcool. Retenir l'acide est chose facile : on y parvient très-aisément en neutralisant le liquide spiritueux par un alcali fixe, potasse, soude, chaux, baryte ; il est bon même d'ajouter un petit excès de celui dont on fait usage ; la chaux, par exemple, peut être mise en grand excès pondéral ; son excès *réel*, celui qui peut entrer en dissolution, n'est jamais trop fort, sa solubilité ne le permet pas.

L'emploi d'un excès d'alcali fixe peut, malheureusement, faire naître une difficulté nouvelle. Les alcalis fixes peuvent mettre en liberté dans beaucoup de liqueurs spiritueuses, sinon dans toutes, des quantités d'alcali volatil, ammoniacque simple H^3Az , ammoniacques composées C^mH^m, H^3Az , ou autres alcalis. $C^xH^x Az^y O^z$, dont la présence mérite de l'attention. Pour ne parler que de l'ammoniacque d'abord, il convient de chercher si les sels ammoniacaux ne sont pas en quantité suffisante, même dans les vins de vigne, pour fournir, sous l'influence des alcalis fixes, une proportion d'ammoniacque assez grande pour influencer les résultats de la distillation alcoométrique.

L'ammoniacque ne peut pas exercer une action aussi grande que celle de l'acide acétique ou d'autres acides volatils. La densité de ce corps en solution aqueuse n'est pas même égale à celle de l'eau. Pour la solution faite de $+15^\circ$ à 20° , composée de H^3Az et presque $6,5 HO$ (exactement $6,4$ à $6,5$, soit $6,45$), la densité est, à $+15^\circ$, $0,918$. Il est facile de voir combien l'influence de quantités, même notables, de ce corps doit rester faible. Pre-

(c'est le titre que j'ai trouvé plusieurs fois à la solution pure du commerce).

Ce mélange a donné :

Fractions de 50 ^{cc} du produit de distillation.	Richesse alcoolique (alcoomètre).	Ammoniaque dans 50 ^{cc} .
		gr
1	60,1	0,0722
2	49,2	0515
3	39,9	0330
4	28,4	0223
5	16,4	0108
6	3,8	0069
7	1,2	0042
8	0,4	0022
9	0,1 ?	0010
10	0,0	0002
		<hr/> 0,2043

Le centimètre cube de dissolution ammoniacale employé contient 0^{gr},2079. Il y a donc une légère perte. Les richesses alcooliques mesurées à l'alcoomètre donnent 199,5 pour les neuf premières fractions, ou en moyenne, 22,167; ce qui revient à 9,975 pour le liquide examiné, au lieu de 10,0 d'alcool. L'ammoniaque semblerait ainsi donner une légère diminution de titre; mais cela tient aux erreurs légères de chaque détermination et à leur accumulation dans le total des indications alcoométriques.

Le liquide examiné au moment de sa préparation indiquait à l'alcoomètre 10,2. D'après sa composition, il devrait marquer 10,17.

Dans cette première expérience, mon but était surtout d'étudier la marche des dégagements d'ammoniaque. J'en ai fait une seconde avec un liquide hydro-alcoolique à 25 centièmes d'alcool : à 1000 centimètres cubes de ce

10,3 faible. D'après la composition du mélange, on devrait avoir 10,27.

Les vins de vigne ont-ils de l'ammoniaque en proportion assez forte pour influencer l'évaluation de leur richesse alcoolique?

Cette question peut facilement se résoudre par l'expérience; mais elle doit être scindée *a priori* et faite en deux termes :

1° Quelle est la quantité totale de l'ammoniaque dans un vin?

2° Quelle partie de cette quantité totale est dégagée par la distillation du vin en nature, sans aucune addition?

N'est-il pas évident, même *a priori*, que les vapeurs du vin contiennent, outre l'eau et l'alcool, de l'acide acétique en proportion notable, et que cet acide entraîne de l'ammoniaque, si le vin en contient à l'état de sel acide, les autres acides volatils agissant d'ailleurs comme l'acide diédique?

La réponse à cette question a un intérêt théorique dont je ne me préoccupe pas en ce moment; mais elle a un intérêt pratique facile à comprendre : si la distillation du vin, sans addition, entraîne de l'ammoniaque, l'acide acétique apporte dans les déterminations alcoométriques une cause d'erreur plus grande que celle dont nous avons parlé jusqu'à présent, en l'attribuant à cet acide mesuré par neutralisation. La quantité ainsi déterminée n'est pas la seule capable de troubler l'évaluation alcoométrique : une autre partie, volatilisée à l'état d'acétate d'ammoniaque, est mêlée avec la première et n'est pas portée en compte.

Il est donc intéressant de déterminer l'ammoniaque des vins de tout genre (vigne, betteraves, mélasses, etc.), d'abord sur le vin en nature, puis sur les résidus de vins laissés par la distillation, soit alcoométrique, c'est-à-dire

faite à moitié du volume, soit totale, c'est-à-dire poussée jusqu'à dessiccation complète du vin (à l'aide du vide).

J'ai fait cette double détermination sur un grand nombre de vins : je me suis arrêté pour presque tous au résidu laissé par la distillation de 1 litre après passage de dix-neuf fractions de 50 centimètres cubes, comme dans les expériences précédemment décrites. Ce résidu est celui de la réduction au $\frac{1}{2}$ du volume de vin. Pour quelques-uns, j'ai continué la dessiccation jusqu'au bout, c'est-à-dire jusqu'à l'extraction complète des parties volatiles dans un vide de 70 centimètres et à la température maximum de + 60°. Ces vins sont marqués d'un astérisque.

VINS DE CHAMPAGNE.

	Ammoniaque H ^a Az par litre	
	dans le vin.	dans le résidu.
	gr	
Aï (1874)	0,04643	0,03729
Bouzy (1874)	0,02551	0,01846
Mesnil (1875)	0,02894	0,02104
Pierry (1875)	0,06117	0,05225
Rilly (1874)	0,08333	0,05372
Verzenay (1874)	0,09760	0,06214

VINS DE BOURGOGNE.

Beaune	0,08816	0,06712
Montrachet	0,07904	0,06108
Corton	0,09227	0,06975
Clos Vougeot.	0,08719	0,06903
Chambertin	0,08485	0,07135
Id.		0,07036*

VINS DE BORDEAUX.

	Ammoniaque H ³ Az par litre	
	dans le vin.	dans le résidu.
	gr	
Château Laffitte.. . . .	0,0471	0,0326
Id. Margaux.. . . .	0,0509	0,0397
Id. Latour	0,0526	0,0442
Id.	0,0297	0,0203
Graves	0,0316	0,0225
Sauterne	0,0308	0,0269

VINS DU LANGUEDOC.

Narbonne.. . . .	0,0762	0,0582
Frontignan (Muscat) . . .	0,0284	0,0213

VINS ÉTRANGERS.

Madère.	0,0197	0,0162
Alicante	0,0174	0,0136
Porto	0,0263	0,0207
Marsala.. . . .	0,0185	0,0129
Vin du Rhin.	0,1187	0,0815

L'ammoniaque des vins provient-il uniquement des sels ammoniacaux formés pendant le cours de la végétation ou pendant la fermentation, vive ou lente, des moûts de raisin?

J'ai essayé de résoudre la question et je me suis appliqué à produire la fermentation dans les circonstances les plus favorables au bon développement de l'alcool. Du raisin noir (pincau), très-sain, a été pressé dans un linge et le moût soumis de suite à la distillation avec un léger excès de soude caustique. Une autre partie du même moût, placée

chargés au même degré que les vins de betteraves altérées.
Voici les résultats obtenus :

		H ³ Az par litre.
Vins de mélasses du Nord . .	1869...:....	0 ^{gr} ,2643
	1875 A	0,2788
	1875 B	0,2902
Id. de l'Aisne . . .	1867	0,1906
	1869	0,2897
Id. de tout pays.	1864	0,2921
	1869	0,2637
	1875	0,3118

Toute l'alcalinité du liquide est calculée en H³ Az; mais elle est loin de dépendre uniquement de l'alcali simple : l'odeur caractéristique du produit de distillation, avec un excès de soude caustique, avertit clairement de la présence d'autres alcalis; et si, après neutralisation de ce produit par l'acide sulfurique, on fait évaporer, avec addition de chlorure de platine et d'un peu d'acide chlorhydrique, on obtient des chlorures doubles faciles à distinguer du chlorure ammoniacal. Je donnerai des détails sur ce point dans un autre Mémoire. En ce moment, il suffit de demander l'attention pour ce fait et d'en tirer les conséquences relatives à la mesure de l'alcool.

Un grand nombre d'alcalis volatils ont des densités inférieures à 1. Ces alcalis peuvent avoir la même influence que l'ammoniaque ou à peu près. Cette influence est très-sensible dans les analyses des vins de betteraves ou de mélasses; on le comprend sans peine, d'après les nombres qu'on vient de lire et qui se rapportent à un mélange d'alcalis parmi lesquels l'ammoniaque tient de beaucoup la plus grande place.

Il résulte de la présence de l'ammoniaque et des alcalis volatils dans le liquide hydro-alcoolique obtenu avec de

Numéros de ce Mémoire.	Espèce du vin ou		Ébullioscope	
	spiritueux.		Méthode Maumené.	Vidal- Malligand.
7.....	Id.	Chablis	10,41	10,40
8.....	Id.	Chablis oxydé	7,82	7,95
9.....	Id.	Bouzy	12,72	18,10
10.....	Id.	Verzenay	11,74	11,15
11.....	Id.	Rilly.....	11,51	11,00
12.....	Liquide hydro-alcoolique....		10,12	9,75
13.....	Id.		20	20,65
14.....	Id.		25	24,10
15.....	Id.		30	30,60 (15,30 × 2)
16.....	Id.	et vin....	13,94	13,50
17.....	Id.		10,22	10,00
18.....	Id.		{ 20,04 30,08	20,50 30,60 (15,30 × 2)
19.....	Vin de mélasse		6,24	5,30
20.....	Id.		10,06	10,00

Les différences varient de — 0,06 à — 0,94 et de + 0,09 à + 0,65.

La méthode Maumené conserve un grand avantage. Elle ne demande pas plus de temps, en général, que la distillation simple, puisque la distillation du liquide spiritueux neutralisé par un alcali suffit presque toujours. La méthode de l'ébullioscope exige toujours deux opérations pour chaque analyse, et elle laisse toujours une plus ou moins grande incertitude ; car la pression atmosphérique change assez souvent dans l'intervalle des deux opérations et déplace le zéro de l'instrument.

Les vins ou spiritueux ont leur richesse comprise entre 8 et 15 centièmes, ou peuvent être ramenés entre ces limites par une addition d'eau de volume connu. L'alcoomètre peut être construit pour indiquer seulement les degrés correspondant à ces richesses, c'est-à-dire 16 à 30 degrés. Chaque degré peut atteindre une longueur de 8 à 10 millimètres et donner sans peine le vingtième de degré à la lecture. Il n'y a pas de transaction commerciale pour laquelle cette précision doive être surpassée. Il est rare, même dans les études chimiques, d'avoir besoin d'une plus grande exactitude.



— / —

—

